

2 Ej. No. 29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**"FLUORACION DE COMPUESTOS
A PARTIR DE FLUORITA"**

T E S I S

Que para obtener el Título de
Q U I M I C O
P r o f e s o r a

RODOLFO TOVILLA DIAZ

México, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	PAGS.
PROLOGO.	I
INTRODUCCION.	3
PRIMERA PARTE.	
CAPITULO I. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.	5
CAPITULO II. METODOS DE EXTRACCION.	
2.1 Eficiencia de Sistemas de Explotación.	11
2.2 Relleno.	12
2.3 Especificaciones de la Fluorita.	12
2.4 Producción de Fluorita en sus diferen- tes grados.	15
2.5 Transportación de la Fluorita.	17
CAPITULO III. METODOS DE CONCENTRACION.	
3.1 Concentración gravimétrica.	18
3.2 Concentración por Flotación.	18
3.3 Descripción General.	19
3.4 Historia del Proceso de Flotación en - espuma.	20
3.5 Mecanismo de la flotación en espuma.	23
3.6 Reactivos para Flotación en Espuma.	25
3.7 Agentes Colectores.	27

	PACS.
3.8 Acción del Colector.	27
3.9 Agentes Espumantes.	29
3.10 Agentes Modificadores.	31
3.11 Procedimiento general para la flotación de Fluorita.	32
3.12 Descripción del proceso	34
3.12.1 Sección de Quebradoras.	35
3.12.2 Sección de Molienda y acondicionador de calor.	35
3.13 Planta de Flotación.	36
3.14 Sección de Flotación.	38
3.15 Preparación de Reactivos.	40
3.16 Explicación de la función que desempe- ñan los reactivos en cada punto de adi- ción.	40
CAPITULO IV. USOS Y APLICACIONES.	
4.1 Usos de la Fluorita por grado	42
4.2 Principales usos de la Fluorita.	44
4.3 Industrias que demandan mayor cantidad de fluorita.	44
4.4 Otras Industrias.	45
CAPITULO V. MINERIA EN MEXICO.	
5.1 Antecedentes.	49
5.2 Regiones Productoras de Fluorita.	

	PAGS.
en México.	50
5.3 Principales Compañías Fluoríferas.	52
5.4 Producción de Fluorita en México.	54
5.5 Exportación de Fluorita.	56
5.6 Ventas totales Trimestrales de fluorita Mexicana.	57
5.7 Ventas de Fluorita Mexicana en 1981.	58
5.8 Ventas totales trimestrales de Fluorita en México.	59
5.9 Ventas totales trimestrales de Fluorita en el Extranjero.	60
5.10 Precio de exportación para la fluorita Mexicana por Tonelada Métrica.	61
5.11 Producción Mundial de Concentrado.	62
5.12 Principales Países Consumidores e importadores.	63
5.13 Países Productores y exportadores.	63
5.14 Reservas de Fluorita.	63

CAPÍTULO VI.

CONSUMO DE FLUORITA POR INDUSTRIA.

6.1 Consumo de Fluorita en la Industria Siderúrgica.	65
6.2 Factores que afectan las ventas de Fluorita a la Industria Siderúrgica.	68
6.3 Producción Mundial de Acero.	69

	PAGS.
6.4 Consumo de Fluorita por Tonelada de-- Acero Producida.	71
6.5 Calidad de Fluorita para la Industria Siderúrgica.	71
6.6 Pronóstico de Consumo de Fluorita en- la Industria Siderúrgica.	72
6.7 Pronóstico de Consumo de Grava Meta-- lúrgica.	77
6.8 Análisis de Consumo de Grava y Bri -- quets en la Industria Siderúrgica.	78
6.9 Consumo de Fluorita en la Industria - del Aluminio.	79
6.10 Producción Mundial de Aluminio.	81
6.11 Consumo de Fluorita por Tonelada de - Aluminio Producida.	83
6.12 Pronóstico de Fluorita para la Indus- tria Mundial de Aluminio.	84
6.13 Consumo de Fluorita en la Industria - Química.	85
6.14 Productos Químicos varios.	86
6.15 Consumo de Fluorita en la Industria - del Uranio.	87
6.16 Producción de Uranio.	87
6.17 Consumo de Fluorita para Refinar Ura-	

	PAGES.
nio.	89
6.18 Consumo de Fluorita en otros usos.	90
CAPITULO VII. MERCADO DE LA FLUORITA.	
7.1 Mercado Nacional.	91
7.2 Problemas de la Producción Nacional.	91
7.3 Mercado Mundial.	93
7.4 Demanda Mundial grado concentrado.	95
7.5 Demanda Mundial grado Metalúrgico.	96
APENDICE DE LA PRIMERA PARTE.	97
SEGUNDA PARTE.	
CAPITULO VIII. METODOS DE FLUORACION.	
8.1 Fluor Elemental con Compuestos Orgá nicos.	101
8.2 Fluoruro de Halógenos con compues - tos Orgánicos.	103
8.3 Fluoruro de Hidrógeno como reactivo de Adición.	104
8.3.1 Adición de Fluoruro de Hidrógeno a Alquenos.	105
8.3.2 Alquenos Halogenados.	106
8.3.3 Adición de Fluoruro de Hidrógeno a - Alquinos.	109
8.4 Fluoración con Fluoruros Metálicos -	

	PAGS.
con valencias altamente oxidativas.	110
8.5 Fluoruro de Hidrógeno y/o Fluoruro- de Antimonio en sustitución de Haló- geno.	112
8.5.1 Fluoruro de Hidrógeno en sustitu- ción no Catalizada.	113
8.5.2 Fluoruro de Antimonio (III) y anti- monio (V) en sustituciones.	114
8.5.3 Fluoruro de Hidrógeno en Sustitu- ciones Catalizadas.	116
8.6 Fluoruros del Grupo I y II para - - Fluoración de Sustitución.	119
8.6.1 Fluoruro de Plata (I) y Fluoruro- de Mercurio (II).	119
8.6.2 Fluoruro de Potasio y otros Fluor- uros de Metales Alcalinos.	121
8.7 Reacción de Schiemann.	123
8.8 Fluoración Electroquímica.	123

CAPITULO IX.

REACCION DE SCHIEMANN.

9.1 Mecanismo de la Reacción.	126
9.2 Métodos de Preparación.	126
9.3 Descomposición del Fluoborato de- Diazonio.	127
9.4 Aparatos para la descomposición del	

Fluoborato de Diazonio.

9.5	Métodos de Descomposición del Fluoborato de Diazonio.	129
-----	---	-----

CAPITULO X.

PARTE EXPERIMENTAL.

10.1	Preparación de Fluoboratos.	131
10.2	Preparación de Soluciones.	132
10.2.1	Solución Normal de HCl.	132
10.2.2	Solución Normal de Sosa.	135
10.2.3	Solución Normal de H_2SO_4 .	137
10.2.4	Solución de Cloruro de Bario.	139
10.3	Análisis de Materia Prima.	139
10.3.1	Hidróxido de Potasio.	139
10.3.2	Hidróxido de Sodio.	140
10.3.3	Acido Borico.	140
10.3.4	Acido Fluorhídrico.	141
10.3.5	Acido Clorhídrico.	144
10.4	Reacción en la Preparación de Tetrafluoboratos.	145
10.5	Análisis de Producto Terminado.	145
10.5.1	Determinación de Potasio.	146
10.5.2	Determinación de Fluor.	149
10.5.3	Determinación de Boro.	153
10.6	Análisis de Pureza de Tetrafluoboratos.	155

	PAGS
10.7 Sales de Diazonio.	157
10.8 Preparación de Fluoruros.	158
10.9 Análisis de los Fluoruros obtenidos.	160
10.9.1 Determinación de Fluor.	160
10.9.2 Determinación del punto de ebullición.	161
CAPITULO XI. CONCLUSIONES.	162
APENDICE DE LA SEGUNDA PARTE.	165
BIBLIOGRAFIA.	168

PROLOGO

En 1982, El Departamento de Química Inorgánica de la - División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, inició un proyecto a largo plazo, cuyo objetivo general es la utilización del fluoruro de calcio o fluorita en diversos procesos productivos.

Este proyecto está motivado por dos razones importantes: por un lado, México ha sido por muchos años el mayor productor mundial de fluorita y cuenta con importantes reservas de esta materia prima. Por otro lado, la demanda mundial de productos químicos fluorados se ha incrementado continuamente a partir de la segunda guerra mundial.

El trabajo presentado en esta Tesis, brinda la descripción de algunos aspectos económicos relacionados con la fluorita mexicana. Este tipo de información, que normalmente se encuentra dispersa en diversas dependencias, es una base prácticamente obligada para estudios más especializados.

El segundo objetivo de esta tesis fue el inicio de una búsqueda sistemática de aplicaciones prácticas de la fluorita. - Paradójicamente existe una comparativamente reducida información sobre este tipo de usos directos del fluoruro de calcio. Este trabajo describe básicamente, algunos ensayos realizados con la intención de utilizar la fluorita como agente fluorante de compues

tos orgánicos halogenados, en condiciones estándar de reacción. También se describen algunas de las condiciones necesarias para incorporar la fluorita en una secuencia cíclica que incorpora la reacción de Schiemann para la producción de compuestos fluorados.

Ambos aspectos de esta Tesis -bibliográfico y experi-
mental- son pasos iniciales del proyecto descrito al inicio de
este prólogo y, como tales, son parte de trabajos más amplios y
detallados. A pesar de los limitados resultados originales repor-
tados, el trabajo descrito es en conjunto, básico para el proyec-
to descrito y en este contexto debe juzgarse su relevancia.

INTRODUCCION

La fluorita es uno de los pocos productos de los que México tiene en sus manos el control del precio en el mercado mundial.

México es un país con grandes reservas, las cuales contienen una alta ley y gran concentración. Se garantiza a esta industria una vida que puede medirse en siglos. Actualmente, en frente cierto estancamiento el mercado mundial, debido a la recesión en la industria del acero, de la cual junto con el uranio y el aluminio, es materia básica para su producción; así como la prohibición del uso de derivados de este mineral en la fabricación de aerosoles, no obstante su futuro, encierra grandes perspectivas, especialmente por cuanto se refiere al incremento irreversible en la producción de uranio y aluminio.

Conviene señalar que la fluorita está considerada como material estratégico, dado el papel que juega en la producción de aluminio, uranio y especialmente por su uso como fundente en la fabricación de acero.

En la actualidad, uno de sus principales usos, además de los antes señalados, es como fuente para la obtención de fluor, del elemento fluor, indispensable en la obtención del aluminio.

Posteriormente empezaron a desarrollarse los fluorocarburos

buros, dando un nuevo empleo industrial a este material. A partir de entonces aparecen los gases refrigerantes; el freón, el geón y algunos otros a base de fluor; asimismo, los gases empleados en los aerosoles. También entró al mercado el teflón, en el campo de los plásticos, igualmente producido a partir de fluor. Todas estas utilizaciones son posteriores, a nivel comercial, a la segunda guerra mundial; pero desarrolladas en el transcurso del mismo, se están realizando investigaciones en un campo, que de tener resultados positivos, tendría repercusiones sencillamente extraordinarias para los productores de la fluorita.

Se trata de su utilización en la fabricación de cemento. En este renglón, cumpliendo el papel de fundente permite aumentar la producción de los hornos o bien baja las temperaturas de éstos, obteniéndose los mismos resultados; pero con la consiguiente reducción en el consumo de energéticos, lo cual, considerando el incremento de sus costos, últimamente, podrían redundar en un considerable beneficio para los fabricantes de cemento.

PRIMERA PARTECAPITULO IPROPIEDADES FISICOQUIMICAS

El fluoruro de calcio, CaF_2 , cristales cúbicos de peso específico 3, y dureza cuatro, se presenta en cristales bien formados, maclados y en agregados cristalinos.

Se trata de un mineral, que generalmente presenta coloraciones (amarilla, verde, azul, violeta, rosa, roja, etc.).

El origen del color en los cristales de CaF_2 ha sido motivo de muchas controversias. Se han postulado muy diversas teorías sobre las causas del color en la fluorita. Una de las ideas más comunes han sido:

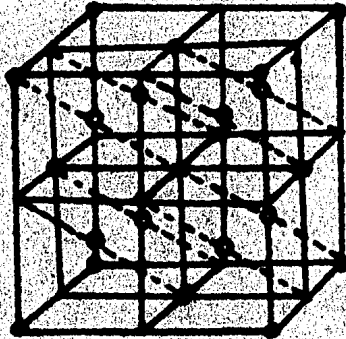
- a) Presencia de tierras raras,
- b) Disturbios físicos en la estructura cristalina,
- c) Inclusiones de material radiactivo o emanaciones a partir de minerales radiactivos cercanos,
- d) Presencia de material carbonaceo.

En algunos casos las diferentes tonalidades de los cristales de CaF_2 pueden deberse a trazas de tierras raras en su red. No obstante, cuando el color se asocia con el aumento en el índice de refracción y con la disminución de la gravedad específica, parece poco probable que la sustitución sustancial -

de los iones Ca^{2+} por tierras raras se haya verificado, puesto que todas las tierras raras son considerablemente más densas que el calcio. En tales casos, cualquiera de las otras teorías postu-
ladas, o quizá la combinación de ellas, pudiera ser la causante de la coloración de la fluorita.

El fluoruro de calcio posee un brillo vitreo, fractura corcoidea desigual y una exfoliación perfecta según la cara.

Otra característica es su luminiscencia y fluorescencia. Está provista de una estructura propia (tipo fluorita) conocida cúbica de caras centradas en la cual los átomos de calcio ocupan los vértices y centros de las caras del cubo, como se puede observar en la siguiente figura:



Estructura de la fluorita



En el interior de la estructura cúbica anterior, se-

encuentra otra, donde los átomos de fluor ocupan los ocho vértices, ocasionando que cada uno de calcio esté rodeado por ocho de fluor, según un cubo, mientras que los átomos de fluor están rodeados de cuatro de calcio en coordinación tetraédrica; el enlace es iónico.

La fluorita es un mineral muy difundido en la naturaleza y se presenta como ganga en numerosos filones. La mayoría de las veces asociada con calcita, dolomita, yeso, bauxita, cuarzo, galena, etc.

La fluorita también conocida como fluoruro de calcio, - espatofluor, fluorspar, fluorina y feldespato, es un mineral no metálico que libre de impurezas contiene aproximadamente 51.3% de calcio y 48.7% de fluor. La distancia interatómica Ca - F es 2.36 \AA . En orden de abundancia en la corteza terrestre, el calcio ocupa el quinto lugar y el fluor aproximadamente el décimo.

El espatofluor se presenta generalmente en forma cristalizada en diferentes coloraciones, según el contenido de fluoruro de calcio y en forma de tierra café rojiza, generalmente se concentra por procedimientos gravimétricos y por el método físico-químico de flotación.

El fluoruro de calcio, con peso molecular de 78.08 gramos se encuentra en la naturaleza como el mineral fluorita o - - fluorspar, la cual es altamente estable a temperatura ambiente. - El fluoruro de calcio no es atacado por álcalis o bien por com -

puestos fluorados, pero es descompuesto por calor y ácidos concentrados. Es ligeramente soluble en ácidos diluidos y algo más en soluciones de haluro de aluminio.

El fluoruro de calcio es preparado sintéticamente a partir de:



Cuando el ion fluoruro es precipitado con Ca^{2+} en la ausencia del ion CO_3^{2-} es obtenido como una gel.

Para el cristal, punto de fusión 1403°C , punto de ebullición 2500°C , se torna luminoso con calentamiento, insoluble en agua, ligeramente soluble en ácidos minerales diluidos, es disuelto por ácidos minerales concentrados con liberación de HF.

Algunas de sus propiedades físicas más importantes del fluoruro de calcio son las listadas a continuación:

PROPIEDADES	VALORES
Peso molecular	78.08
Composición % Ca	51.33
% F	48.67
Punto de fusión	1403°C
Punto de ebullición	2500°C
Calor de fusión, Kj/Mol	23.0
Calor de vaporización a 2500°C , Kj/mol.	335

Presión de vapor a 2100°C	
CP, Kj/ (mol-K)	1013
Sólido a 25°C	67.0
Sólido a 1403°C	126
Líquido a 1403°C	100
Entropía a 25°C Kj/mol-K	68.87
Calor de formación	
Sólido a 25°C, Kj/mol	-1215
Energía libre de formación	
sólido a 25°C, Kj/mol	-1164
Conductividad térmica	
Cristal a 25°C	10.96
Densidad g/cm	
Sólido a 25°C	3.181
Líquido a 1403°C	2.52
Compresibilidad a 25°C	1.22×10^{-8}
Dureza escala de Mohs	4
Solubilidad en agua, g/l 25°C	0.146
Índice de refracción a 20°C,	
589.3nm	1.43382
Constante dieléctrica a 30°C	6.64
Conductividad eléctrica de sólidos	
a 20°C	13×10^{-18}
a 650°C	6×10^{-5}

a 1403°C

3.45

Rango de transmisión óptica, nm

150 a 8000

CAPITULO IIMETODOS DE EXTRACCION

Los métodos de extracción están determinados por la naturaleza y localización del depósito, ya que se trabaja desde la camina hasta 500 metros o más bajo tierra.

Las operaciones de extracción se desarrollan con diversos sistemas que van desde rebajes, corte y relleno, salón y pillar, tumba de bancos; y con equipo a mano hasta el equipo mecanizado más moderno.

2.1 EFICIENCIA DE SISTEMAS DE EXPLOTACION.

1. Con el sistema de barrenado largo con subniveles se tienen que dejar columnas longitudinales con cachucha y entre piso de mineral, lo cual reduce la eficiencia de recuperación al rededor de 60%.

2. Con el sistema de corte y relleno al no dejar entrepisos, ni cachuchas en las columnas, incrementa la eficiencia de recuperación del mineral alrededor de 70%.

3. Con el sistema de corte y relleno postpillar, se dejan columnas cuadradas y no longitudinales lo que incrementa la eficiencia alrededor de 80%.

Este sistema además de permitir una recuperación alta del mineral, permite la operación continua en la mina (tumba, relleno).

zague y relleno), además de que da una mayor seguridad al personal, debido a que el cielo siempre se mantiene cerca.

2.2 RELLENO.

Para controlar la estabilidad de la mina, se van rellenando los huecos dejados por el mineral extraído. Se tienen dos tipos de relleno, el seco y el hidráulico, ambos son de riolita, roca que se encuentra en gran abundancia en la mina. El relleno seco tiene la limitación de que únicamente sirve para rellenar huecos de dos rebajes consecutivos.

El relleno hidráulico es riolita con una granulometría de $-1/2"$ a + 150 mallas en solución acuosa, con 40% de sólidos.- El relleno hidráulico se bombea por tuberías para hacerla llegar a la mina.

2.3 ESPECIFICACIONES DE LA FLUORITA.

La fluorita mexicana se comercializa en cuatro calidades o tipo, que son:

- Grado submetalúrgico.
- Grado metalúrgico.
- Grado cerámico.
- Grado ácido.

Grado Submetalúrgico.

Mineral natural con un contenido menor de 70 U. E. --

(unidades efectivas) de fluoruro de calcio y su presentación es en forma de grava con una granulometría de 2 1/2 a 3/8 de pulgada.

Grado Metalúrgico.

Mineral natural con un contenido mínimo de 70 U. E. y un máximo de 85 U. E. de fluoruro de calcio; su presentación es en forma de grava con una granulometría de 2 1/2 a 3/8 de pulgada.

Grado Cerámico.

Mineral natural o concentrado con un contenido mínimo de 85% y un máximo de 96% de fluoruro de calcio y se presenta en polvo con una granulometría igual a la del grado ácido.

Grado Ácido.

Es aquella que se considera adecuada para la elaboración de ácido fluorhídrico y criolita sintética, y que por lo tanto, tiene un contenido de 97% de fluoruro de calcio como mínimo y 1.5% de sílice como máximo cuando se utiliza en la obtención de ácido fluorhídrico y conteniendo 1.1% de sílice cuando se destina a la producción de criolita.

La fluorita grado ácido es ofrecida en el mercado bajo las siguientes formas:

- a) Grava (mineral en bruto).

- b) Producto de filtro.
- c) Polvo o finos secos.
- d) Perdigones.

Cuando se comercializa en forma de grava no se exige requisito alguno en cuanto a tamaño o humedad. El producto de filtro debe contener de un 7% a 10% de humedad, mientras que el polvo seco debe tener 1% como mínimo de humedad con una granulometría que va de -100 a -400 mallas.

Los perdigones o aglomerados son obtenidos a partir de concentrados de grado ácido muy fino, es decir, de poco espesor y de una pasta formada con piedra caliza, sílice y un aglutinante. El tamaño de los perdigones es aproximadamente de 5 cms por 4 cms. por 1 cm; sin embargo puede ser mayor y llegar a pesar más de 2.5 kilogramos.

Esporádicamente se venden pequeñas cantidades de fluorita grado óptico, que es de casi 100 unidades efectivas de fluoruro de calcio y se presenta en forma de piedras cristalizadas transparentes.

Las normas de calidad anteriormente descritas no son rígidas y por lo tanto el exportador debe ponerse de acuerdo con el importador en todas las especificaciones mencionadas.

Las iniciales U. E. significan unidades efectivas de fluoruro de calcio, el cual es una medida al multiplicar el contenido porcentual de sílice por dos veces y media y restando esta

cantidad al contenido de fluoruro de calcio del mineral. Por lo tanto las unidades efectivas relacionan el contenido de fluoruro de calcio con el de sílice.

2.4 PRODUCCION DE FLUORITA EN SUS DIFERENTES GRADOS.

La producción de la fluorita se inicia con la exploración por medio de barrenos con punta de diamante. Para la explotación se perforan barrenos previamente señalados en los que se coloca dinamita, la cual se detona, desprendiéndose el mineral, que es recolectado y acarreado por las "hormigas" o con locomotoras diesel de carros volcadores y llevado hacia el "tiro" o el "socabón" por donde se saca de la mina a través de "malacate" y en camiones de alto tonelaje.

El mineral extraído es pasado a una quebradora por medio de una banda transportadora o camión en donde el mineral es triturado para estandarizar su tamaño, sale del molino por otra banda que lo pasa a una criba vibratoria en donde se separan los finos y el mineral grueso sigue por otra banda hasta una tolva en donde lo cargan en camiones que lo llevan a la planta de "medio pesado" en donde es seleccionado para quitarle impurezas y pasado a una quebradora que lo tritura en forma de grava, esta es lavada para quedar como grado metalúrgico.

En el caso de los finos, sigue el proceso, y son llevados por medio de camiones hacia las instalaciones de la planta de flotación, en donde son pasados a los molinos a través de --

una banda transportadora que tiene un "pesometro" para controlar la alimentación; las bandas descargan el mineral molido en medio acuoso en un clasificador de espiral que regresa los gruesos a los molinos y los finos pasan a un tanque acondicionador en donde se les adicionan reactivos químicos; de aquí pasan a las celdas de flotación con agua, a las que se les inyecta aire y adicionan los reactivos. Las celdas se presentan en bloques o bancos de 15 a 20 celdas cada uno, teniendo todo el proceso de 6 a 8 bancos; aquí se lleva a cabo la separación de las impurezas de la fluorita a través de los reactivos y el aire, que hacen que la fluorita flote en forma de espuma que es tirada de las celdas a unos colectores por medio de paletas que están girando sobre las celdas, en tanto que las impurezas circulan en el fondo de las celdas. En todos los bancos se lleva a cabo una serie de reciclajes tanto de lo ya flotado, como de las impurezas. Para una mayor recuperación y tener una ley más alta del mineral final, que son los concentrados, lo sobrante o impurezas llamadas "colas" son enviadas a las presas de jales por bombeo. En el caso del mineral final o concentrado, se pasa a un tanque espesador de allí al filtro al vacío que eliminan el agua, quedando el concentrado húmedo grado cerámico o ácido, dependiendo de su concentración. Para obtenerlos secos se pasa a un secador de calor donde sale totalmente seca la fluorita.

2.5 TRANSPORTACION DE LA FLUORITA.

La fluorita es transportada en los medios más baratos, debido a su peso y a su bajo valor unitario, tales como: camiones, góndolas, furgones de ferrocarril, barcos, chalán, etc.

Los embarques de fluorita se llevan a cabo a través de diversos métodos, los cuales dependen de las características físicas del material y de las condiciones establecidas por el comprador, de tal forma que:

a) El material en grava, perdigones o de filtro pueden ser embarcados a granel y no necesita protegerse contra la humedad.

b) El polvo o los finos secos, resultantes del proceso de flotación pueden ser embarcados a granel, en sacos de papel de 57 kilogramos, o en barriles de madera de 227 Kg. cada uno, y la protección contra la humedad es obligatoria.

Cuando se embarca fluorita en forma de polvo seco por ferrocarril, es necesario utilizar furgones abiertos que estén provistos de una cubierta impermeable o furgones cerrados, de los que se utilizan para transportar granos con la finalidad de proteger el material contra el viento y la humedad.

Estas medidas es necesario adoptarlas, en ocasiones -- dependiendo del arrastre y la humedad, en el caso del embarque -- del producto de filtro.

METODOS DE CONCENTRACION

3.1 CONCENTRACION GRAVIMETRICA.

Concentración gravimétrica es el término usado o descrito en aquellos procesos de concentración donde partículas de diferentes tamaños, forma y peso específico, son separados, uno frente a la otra; por el uso de la fuerza de gravedad o por fuerza --centrífuga, la separación es mejor cuando se tienen minerales de diferente peso específico.

Actualmente el proceso de concentración gravimétrica --es obsoleto ya que da mejores resultados el método fisicoquímico--de flotación; en cuanto a operación de costos es más económico --que el proceso de flotación. A cambio de ello el proceso de con--centración por flotación da mayores rendimientos que el gravimé--trico.

3.2 CONCENTRACION POR FLOTACION.

Flotación es un proceso para separar los minerales de --las rocas superfluas a los distintos sólidos entre sí, ello se --consigue por agitación del sólido pulverizado en agua, aceite y --productos químicos de flotación; si se eligen adecuadamente, es --tos motivan la humectación por el aceite, de ciertas partículas --sólidas, en tanto que las otras permanecen sin humedecer.

Estas últimas son llevadas a la superficie por las bur-

bujas de aire y entonces se separan de las partículas humedecidas.

Con frecuencia se añade un agente espumante, el cual estabilizará las burbujas formando una espuma que se puede separar fácilmente del líquido.

3.3 DESCRIPCION GENERAL.

La flotación con espuma es por mucho el proceso más usado actualmente en el beneficio con minerales; el proceso implica la obtención de uno o varios concentrados y de colas con bajo contenido de mineral, o con altos contenidos de mineral de poco valor, generalmente el crudo no es adecuado flotarlo por su tamaño. Por lo que se tiene que moler a una granulometría tal, que los minerales valiosos se liberen de las colas.

En las máquinas de flotación, el mineral es suspendido en agua a la densidad de la pulpa, generalmente de 15 a 33% de sólidos, por medio de una agitación mecánica o agitación con aire. Las superficies de las partículas de mineral son tratadas con sustancias químicas llamadas promotores o colectores, los cuales dan a la partícula características de ser repelentes al agua y ávidas por aire con una aereación y agitación vigorosa en presencia de un espumante, una capa de espuma se forma en la superficie de la máquina. Los minerales no deseados son dejados en el baño, ya sea utilizando agentes especiales, o simplemente no-

atacando su superficie.

3.4 HISTORIA DEL PROCESO DE FLOTACION EN ESPUMA.

Primeros Procesos.

El inglés William Haynes en 1860 patentó un proceso para la separación de minerales basado en las diferencias de comportamiento de los sulfuros y ganga de minerales, en contacto con aceites.

Cuando un mineral finamente molido se mezcla con una cantidad considerable de aceite, las partículas de mineral de sulfuros se aglomeran en las gotas de aceite, de donde las partículas de ganga pueden ser separadas por una corriente de agua.

Este proceso de Haynes, no puede ser considerado como una flotación, esto puede ser el principio precursor del proceso de flotación, basado en los diferentes efectos del aceite, en los sulfuros y gangas de mineral.

Un americano, Carrie Everson en 1886, patentó un proceso, el cual vino a ser un desarrollo de lo hecho por Haynes, con la diferencia de que Everson agregó H_2SO_4 para aumentar la diferenciación entre el mineral de valor y la ganga. Robson y Crowder en 1894 propusieron un proceso que se diferenció muy poco del de Haynes.

El proceso de Cattermole en 1904, proporcionó un gran desarrollo, en éste, jabones, ácidos y alcalis se agregaron para

mejorar los resultados metalúrgicos.

Los hermanos Bessel, en 1877 patentaron un verdadero proceso de flotación para la concentración de minerales de grafito.

El mineral pulverizado fue mezclado con material orgánico, tal como aceite parafinico, se agrego agua y el grafito -- floto en la superficie con el aceite y la ganga permaneció abajo con el agua.

En una segunda patente, en 1886 propusieron generar un gas dentro del sistema por la acción de ácidos, carbonatos o metales. El proceso de flotación por espuma actual, difiere muy poco del proceso Bessel.

Se utiliza menos aceite y otras sustancias sustituyentes del aceite y se emplean otros métodos para generar gas.

Potter en 1901 desarrolló el primer proceso de flotación que fue operado en gran escala, con este se produjeron arriba de seis millones de toneladas de concentrado de zinc, ensayando arriba de 42% de zinc. El mineral con un 20% de zinc fue alimentado en seco en una solución caliente de ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico atacó el mineral, liberando burbujas de gas, las cuales atacaron a su vez a las partículas de zinc, llevándolas a la superficie, de donde fueron recuperadas.

El nombre de Delprat, se asoció con este proceso, el sustituyó el uso de ácido sulfúrico por NaHSO_4 , por lo cual el -

proceso vino a conocerse como proceso Dalprat-Potter.

Siguiendo una patente de Nibelius en 1892, varios investigadores buscaron flotar los minerales de valor en una película delgada, sobre la superficie del agua, alrededor de 300 000 toneladas de concentrado de zinc fueron producidas por el proceso de Bavay; el mineral molido, fue tratado con una parte en 5,000 de aceites, con lo cual se mantenía en la superficie del agua para ser recuperado.

Macquistan en 1907; Wood en 1904 y otros, también patentaron procesos de flotación de película. Algunos de los cuales se emplearon en gran escala. Con el descubrimiento de la flotación en espuma, la flotación de película fue olvidada.

El proceso de flotación en espuma, es en la actualidad el más eficaz, más ampliamente aplicable y más complejo de todos los métodos de concentración de minerales usados por la industria minera.

Teóricamente, puede aplicarse a cualquier mezcla de partículas, que se encuentren esencialmente libres una de otra y que sean lo suficientemente pequeñas para que sean elevadas por burbujas de gas ascendente.

Aquellas partículas a 20 mallas y hasta unos cuantos micrones, son los que responden mejor a la flotación. No obstante, el conocimiento tan limitado que se tiene sobre el mecanismo de la flotación, ha restringido el uso de esta técnica a una lista -

de minerales relativamente pequeña, aunque en constante aumento.

Algunos de los más comunes, son los que se mencionan a continuación:

Sulfurosos:

Cu, Pb, Zn, Fe, Mo, Ni, As.

No Sulfurosos:

Fosfatos, NaCl, KCl, óxidos de hierro, caliza, feldespato, cromita, tungstato, sílice, carbón y rodocrosita.

3.5 MECANISMO DE LA FLOTACION EN ESPUMA.

El mecanismo de la flotación involucra la anexión de partículas minerales a las burbujas de aire, de tal modo que sean llevadas a la superficie de la pulpa del mineral, donde pueden ser recolectadas.

El proceso de separación por flotación en espuma, empleado en el beneficio de minerales, consta de los siguientes pasos:

1. Trituración o molienda del mineral a un tamaño lo suficientemente fino para separar los minerales valiosos uno del otro, así como de los minerales adherentes de ganga.
2. Preparación de las condiciones favorables para la adherencia de los minerales deseados a las burbujas de aire.
3. Formación de una corriente ascendente de burbujas de aire en la pulpa del mineral.

4. Formación de una espuma cargada de mineral en la superficie de la pulpa.

5. Remoción de la espuma cargada de mineral.

El producto molido es tratado con agua, a la que se le añaden ciertos productos por presencia de los cuales y en conjunción de una violenta agitación e inyección de aire, las partículas del mineral se adhieren a las burbujas de aire ascendente.

Estas burbujas acompañadas de mineral son espumadas en la parte superior de la celda, como rebase de la solución agitada. El concentrado es posteriormente tratado, para secarlo y recuperar los productos valiosos que haya arrastrado, así como los del líquido que se descarga con la ganga.

La molienda del mineral no se considera como parte del proceso de flotación en sí, pero tiene una importancia primordial en el proceso. Para lograr los resultados óptimos en la flotación, los minerales valiosos deben ser separados completamente de la ganga y después uno del otro en el proceso de molienda.

La creación de una corriente de burbujas de aire se logra por medio de una máquina de flotación, que produce burbujas, ya sea por agitación mecánica de la pulpa o por la introducción directa de aire bajo presión o una combinación de ambas. Estas operaciones pueden ser consideradas como mecánicas adjuntas al proceso de flotación.

Para obtener la adherencia de las partículas minerales

seleccionadas en las burbujas de aire, se utilizan sustancias -- que llevan el nombre genérico de colectores y modificadores, los cuales forman una película de superficie hidrofóbica en las partículas que deben flotar y una película hidrofílica en las demás partículas.

3.6 REACTIVOS PARA FLOTACION EN ESPUMA.

Espumante.

Un espumante es una sustancia que al disolverse en el agua, imparte a esta sus propiedades para formar una espuma estable. .

Existen una gran variedad de ellos, sin embargo los -- más usados son: aceite de pino, ácido cresílico y alcoholes alifáticos de cinco a ocho carbonos.

Los espumantes son sustancias que rebajan la tensión superficial del agua, pero como esto favorecería el mojado, debe procurarse rebajar sólo lo estrictamente necesario.

Promotores o colectores.

Un colector para cualquier mineral es una sustancia -- que lo incapacita para mantenerse en la interfase, aire-agua, en presencia de un espumante para formar una espuma mineralizada.

Los promotores atacan la superficie de la partícula -- convirtiéndola en rechazante de agua y ávida de aire, para lo -- grar su adhesión a las burbujas de aire, ácidos grasos pesados -

crudos o sulfonados, son los colectores mas usados para la flotación de la fluorita.

Los colectores son reactivos, cuya finalidad es formar una película sobre el mineral de forma que repela el agua y se adhieran a las burbujas de aire, el valor del pH es muy importante y puede llegar a invertir la función del colector.

Activadores.

Un activador es una sustancia generalmente inorgánica, la cual al agregarse aumenta la flotación en presencia de un colector que de otra forma quedaría sin efecto sobre el mineral.

Los activadores se usan para activar la superficie de la partícula para el ataque de los colectores.

La floculación o unión de partículas en forma de copos aumenta la facilidad de flotar, y los reactivos que lo provocan se llaman activadores.

Depresantes.

Un depresante es una sustancia, cuya adición asegura el funcionamiento del colector como se espera sobre el mineral.

Los depresores ayudan en la selectividad o detienen a los minerales no deseados para que no floten. El quebracho (ácido tánico) detiene el carbonato de calcio en la flotación de fluorita. En general, son reactivos que dispersan las partículas favoreciendo el mojado.

Reguladores.

El control y ajuste del pH es crítico y se logra adicionando caliza, sosa cáustica, soda ash, ácido sulfúrico, etcétera.

Dispersantes.

Son importantes para el control de los lodos, los cuales pueden interferir con la selectividad e incrementar el uso de reactivos.

3.7 AGENTES COLECTORES.

Estos constituyen la parte más importante del proceso de flotación, puesto que es el reactivo que produce la película hidrofóbica sobre la superficie del mineral.

Cada molécula colectora, contiene un grupo polar y uno no polar. Cuando se adhiere a la partícula mineral, las partículas quedan orientadas de tal forma que el grupo no polar o hidrocarburo queda extendido hacia afuera, de tal orientación resulta la formación de una película de hidrocarburos hidrofóbicos en la superficie del mineral.

3.8 ACCION DEL COLECTOR.

La acción del colector de flotación ha sido un tema de investigación más profunda, quedando poca duda en lo que respecta a la orientación hacia fuera de la porción no polar de la molécula del colector.

Sin embargo suscita muchas controversias el mecanismo de la adhesión del colector a la partícula del mineral.

La teoría más aceptada en la actualidad es la teoría química o de solubilidad, la cual está basada en la formación de un compuesto metalorganico en la superficie del mineral.

Proviene de la observación de cuando los sulfuros de plomo y cobre se separan de los de zinc por flotación, mediante xantatos, en la superficie del plomo y cobre se forman xantatos metálicos insolubles. Así pues, se considera que los sulfuros de plomo y cobre pueden flotar, debido a que los xantatos resultantes son mas insolubles que los minerales de plomo y cobre, mientras que el sulfuro de zinc, no puede flotar, ya que su xantato es más soluble.

Aunque esta teoría es la más aceptada, no se cumple para todos los minerales, ya que el sulfuro de fierro se puede flotar con xantatos, en la actualidad no han sido identificados los xantatos de hierro.

Los xantatos son ditiocarbonatos que tienen la fórmula estructural siguiente:



||

S

En la cual R es el radical alquilico y X es un metal alcalino. El nombre de los xantatos se basa en el nombre del al

cohol empleado en su fabricación, por ejemplo:

Xantato amílico de potasio $C_5H_{11}OCS_2K$

Xantato isopropílico de potasio $C_3H_7OCS_2K$

Los xantatos son ampliamente usados como colectores en la flotación de minerales sulfurosos. En la flotación de minerales no sulfurosos se emplean comúnmente los ácidos grasos, oléico y linoléico en diferentes proporciones.

Esto se ha explicado considerando que en el acondicionamiento del ácido oléico con el mineral de fluorita, se produce la siguiente reacción:



Esta reacción requiere de cierta energía de activación, la cual es suministrada por el aumento de temperatura, ya que con esto aumenta el poder colector del ácido oléico.

3.9 AGENTES ESPUMANTES.

El propósito principal del espumante es formar una espuma, capaz de soportar las burbujas cargadas de mineral hasta que puedan ser removidas de la celda de flotación. Esto se logra impartiendo cierta dureza temporal a la película que cubre la burbuja. La vida de la burbuja individual es por lo tanto prolongada hasta que puede ser más estabilizada por la adherencia de partículas minerales y juntarse con otras burbujas en la superfi

cie de la pulpa, formando una espuma.

Sin embargo, una vez removida de la celda de flotación, la espuma debe disgregarse rápidamente, a fin de evitar interferencias con las subsecuentes operaciones del proceso. La aptitud para reducir la tensión superficial del agua, es una característica de todos los espumantes. La mayor parte de los compuestos orgánicos, pueden lograr esto, sin embargo, un espumante debe -- ser de bajo costo, fácilmente disponible, efectivo en concentraciones pequeñas y esencialmente libre de propiedades colectoras.

Sólo se han encontrado adecuados unos cuantos compuestos químicos, todos los espumantes actualmente en uso son compuestos heteropolares orgánicos. El radical orgánico no polar, -- repele al agua, mientras que la porción polar lo atrae.

La porción polar de casi todos los espumantes comerciales, es un grupo hidróxido y el grupo hidrocarburo es variable -- el número de átomos de carbono.

Los espumantes más usados actualmente son los siguientes:

Alcoholes.

Aceite de pino (terpinol).

Acido cresílico.

En compuestos de esta naturaleza, se obtiene el equilibrio cuando las moléculas ocurren a las paredes de la burbuja -- con el extremo polar hacia la fase agua y el extremo no polar --

orientado hacia la fase gas o aire.

Consecuentemente, las moléculas espumantes se concentran en la interfase aire-líquido.

La concentración de las moléculas espumantes en la superficie del agua, proporciona a ésta la elasticidad requerida, para ayudar a la burbuja a emerger del seno del líquido intacta y entera.

La cantidad de espumante requerida en la flotación de sulfuros es generalmente inferior a 0.02 kilogramos por toneladas de mineral tratado, el control de la cantidad de espumante no es tan crítico como el del colector.

3.10 AGENTES MODIFICADORES.

Se llaman así a los productos químicos usados para modificar y controlar el comportamiento normal de los minerales en una operación de flotación.

Los agentes modificadores se dividen en tres grupos:

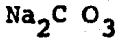
- a) Agentes reguladores y dispersantes.
- b) Agentes activadores.
- c) Agentes depresores.

Agentes Reguladores y Dispersantes.

La función de estos reactivos, es controlar la alcalinidad de la pulpa de flotación y al mismo tiempo contrarrestar la interferencia de las lamas coloides y sales solubles, los --

agentes reguladores y dispersantes comúnmente usados, son:

Cal Para elevar el pH.



H_2SO_4 Para bajarlo.

Agentes Activadores.

Estos se utilizan para lograr la flotación de ciertos minerales que normalmente son difíciles de flotar, empleando solamente colectores y espumantes.

Agentes Depresores.

Estos agentes son esenciales en la separación de los minerales entre sí, cuando la flotabilidad de ambos es muy semejante usando el mismo colector, en la flotación de fluorita son indispensables para deprimir la calcita, ya que el ácido oléico es también colector de calcita.

Los coloides orgánicos dan magníficos resultados como depresores, los más importantes son:

- a) Dextrina.
- b) Almidón.
- c) Tanino (quebracho).

El almidón es uno de los más empleados, por ser de los más económicos y efectivos que se conocen.

3.11 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA FLOTACION DE FLUORITA.

1. Eliminación de lamas.

2. Eliminación de sulfuros.
3. Flotación primaria.
4. Limpiadores de concentrado.

Eliminación de lamas.

Para hacer posible la flotación de fluorita, es indispensable, la eliminación de las lamas y sulfuros con tamaño hasta de 10 micras, ya que desde el punto de vista metalúrgico-económico, resultan muy perjudiciales; por un lado aumentan el consumo de xantato por el área mayor que presentan, además el xantato es también colector de la fluorita en la sección de sulfuros, bajando consecuentemente la recuperación final. Por otra parte, las lamas también interfieren con la acción del colector de fluorita (ácido oléico y linoléico), al adherirse a las partículas de fluorita e interferir con la acción del ácido oléico, perdiendo con este selectividad.

La eliminación de las lamas, generalmente se lleva a cabo por medio de ciclones, usados para seleccionar y separar partículas gruesas de finas.

Eliminación de Sulfuros.

En este segundo paso, el peligro que existe al tratar de eliminar los sulfuros (plomo, zinc, fierro, cobre), es el de eliminar al mismo tiempo demasiada fluorita, todo esto motivado a que el xantato es también colector de la fluorita, por lo que su dosificación debe mantenerse bajo control.

Flotación Primaria.

Las colas de la flotación de sulfuros se utilizan como cabeza en la flotación primaria de fluorita; esta operación se considera la más importante del proceso, ya que de su resultado dependen las demás secciones.

En este paso se debe flotar la mayor cantidad posible de fluorita, ya que estas colas no volverán a tratarse.

El concentrado primario de fluorita, llevará aún muchas impurezas, principalmente calcita y algo de sulfuros e insolubles.

Cuando se obtiene un concentrado muy sucio es muy difícil limpiarlo en los pasos posteriores y su efecto perdura hasta el concentrado final, especialmente la calcita.

Limpiadores de Concentrado.

El concentrado de la flotación primaria, pasa a esta sección para eliminar las impurezas (carbonato de calcio, sulfuros e insolubles), por medio de lavados, usando una solución de almidón; el almidón actúa como agente depresante de la calcita.

3.12 DESCRIPCION DEL PROCESO.

El mineral a tratar es transportado en furgones de ferrocarril hasta los patios de la planta, de donde es conducido por medio de camiones y descargado directamente en una tolva de 125 toneladas de capacidad; de esta tolva el mineral es trans-

portado por medio de cebadores y bandas a la sección de quebradoras.

3.12.1 Sección de Quebradoras.

Esta sección consta de una parrilla vibratoria de 3' x 6', una quebradora de martillos Hazemag de 3' x 4', una criba vibratoria secundaria y una quebradora de cono symons de 3' de cabeza corta.

La banda que viene de las tolvas de descarga de carros y camiones, descarga en la parrilla vibratoria primaria, la cual tiene una abertura de 2", lo grueso cae a la quebradora de martillos, donde es reducida a 1", pasando luego a una banda transportadora que recibe también lo fino de la parrilla vibratoria, esta carga es llevada a la criba vibratoria secundaria de 4' x 8', provista de dos cribas, una de 3/8" x 5" y otra de 5/8" x 5", la descarga gruesa de esta criba pasa a la quebradora de cono, donde es reducida a un tamaño de 3/8", esta carga es circulada de nuevo a la criba secundaria, la carga que pasa a través de esta criba, cae a una banda transportadora que la lleva al silo del mineral de alta ley.

3.12.2 SECCION DE MOLIENDA Y ACONDICIONADOR DE CALOR.

El silo es descargado, por medio de un cebador a una banda provista de una báscula electrónica Merrick - modelo ILE 5, para pesar la carga que va a alimentar al molino número uno, es-

te es un Mercy de 5' x 10' y 100 caballos de fuerza; está en circuito cerrado con dos ciclones Krebs de 10", el derrame de estos es bombeando a un tanque espesador EIMCO de 40' x 10', el descargue de este tanque es bombeado por bombas de diafragma Denver-Duplex de 4" a los tanques acondicionadores de calor; estos sondos Galigher de 6' x 6' que operan en serie.

En esta sección se agrega una parte del colector que en este caso pueden ser una mezcla de ácidos oléico y linoléico--mejor conocido como reactivo R-273 o flotapol.

3.13 PLANTA DE FLOTACION.

Los finos se llevan por un cargador frontal a una tolva que por medio de una banda alimenta a dos silos indistinta --mente que tienen una capacidad de 250 T.M. cada uno. Estos silos descargan por almejas a una banda que alimenta al molino primario (6' x 7'). El molino descarga a un cajón de donde se alimenta con una bomba VAC-SEAL 5" x 4", a un ciclón de 10". El derrame va al acondicionador y la descarga se reparte al molino primario y al secundario (5' x 10'), cuya descarga es a un cajón de donde se alimenta a otro ciclón de 10", por medio de otra bomba-VAC-SEAL 5" x 4". El derrame del ciclón va al acondicionador y --la descarga regresa al molino secundario. De esta molienda se --procura obtener material con la siguiente granulometría:

+ 100 m	=2%
- 100 + 325 m	=33%
- 325 m	= 65%

En el derrame de los ciclones se agrega el ácido graso antes de entrar al acondicionador se toma una muestra cada 15 minutos y se analiza cada 24 horas. Para conocer el análisis de la cabeza que entra a la planta de flotación. La cantidad de colector agregado es de ± 600 gr/T. M. y depende de la calidad de la cabeza.

El acondicionador es un tanque (6' x 6') agitado con serpentín de vapor (por lo regular se trabaja en frío, pero cuando la cabeza esta alta en SiO_2 se eleva la temperatura a 55-60°C).

El tiempo de residencia es de 15 minutos. En este tanque se agrega Na_2CO_3 (± 2 Kg/T.M.) para regular el pH y eventualmente almidón caustico para formar oleatos y producir espuma (± 600 gr/T.M.).

El acondicionador alimenta a las celdas primarias (banco de 12), en la alimentación a éstas, se adiciona quebracho (± 150 gr/T.M.). El concentrado de la flotación primaria pasa al banco de celdas de primera limpia (8 celdas) adicionándose quebracho nuevamente (± 100 gr/T.M.). Las colas del banco primario se envían a las presas de jales por gravedad. De esta concentración primaria se obtiene una fluorita de $\pm 90\%$ de pureza, los concentrados de la primera limpia pasan a la segunda limpia (banco de 6), adicionando quebracho una vez más (± 50 gr/T.M.) de ahí los concentrados pasan a la cuarta limpia (bancos de 4) y finalmente se envían a un espesador en donde se incrementa la can-

tividad de sólidos (40 - 80%). Del fondo del espesador el magma se bombea a un filtro rotatorio de lona donde se descarga a los patios de almacenamiento, con \pm 10% de humedad, las colas de las limpias (medias) retornan a la celda No. 9 del banco primario.

3.14 SECCION DE FLOTACION.

Esta sección consta de 4 bancos de celdas de flotación, todas las celdas son Galigher de 48", en la flotación de mineral de fluorita de alta ley, no es necesario efectuar la eliminación de sulfuros, debido a que éstos se encuentran en pequeñas cantidades, siendo posible su eliminación en los pasos de concentración y limpiadoras.

El banco no. 1, consta de 12 celdas y en ésta se lleva a cabo la flotación primaria de fluorita, obteniéndose un concentrado Rougher, el cual pasa a los bancos Nos. 2, 3 y 4 que son llamados bancos limpiadores número 1, 2 y 3 respectivamente, estos bancos constan de 8, 6 y 4 celdas cada uno.

El concentrado final, obtenido en la limpiadora No. 4, es bombeado por medio de una bomba VAC-SEAL 5" x 4" a un espesador EIMCO de 40' x 10', de donde el descargue es bombeado por bombas de diafragma Denver-Duplex de 4". Estas bombas alimentan al filtro, este es un filtro de tambor Aimco-Belt de 8' x 10', donde se alimenta el exceso de agua que lleva el concentrado, el filtro descarga en bandas transportadoras de 20" de ancho, los

cuales descargan una parte en el almacén de fluorita húmeda (11% de humedad aproximadamente), la otra parte se manda al secador.- El secador usado en la planta de flotación es del tipo ciclón -- marca Combustion Engr. y trabaja de la siguiente manera:

La carga proveniente del filtro se mezcla con una porción del concentrado ya seco. Esta porción depende de la cantidad de concentrado húmedo que se alimenta y de la cantidad de humedad que esta tenga.

La carga mezclada se combina con los gases calientes -- producto de la combustión del diesel en la cámara de combustión -- y que llegan a una temperatura de 570°C, gases y carga son elevados por el molino (especie de ventilador) hacia el ciclón, donde la carga se disemina, evaporándose el agua, debido a que la temperatura en esta parte del secador es de 125°C.

Por el derrame del ciclón salen gases, vapor de agua y fluorita fina, que se recupera en un lavador de gases, de donde se bombea al espesador del filtro.

El descargue del ciclón es el concentrado ya seco, el cual se almacena en silos. De los silos el concentrado se carga por medio de colchón de aire a los carros tolva.

La fluorita que se almacena húmeda, se puede embarcar así y se embarca en furgones de ferrocarril, los cuales se cargan con palas eléctricas y de gasolina. El funcionamiento y operación del filtro y secador en nada afectan el grado de concen -

trado final, el cual tiene alrededor de 95-97% de CaF_2 y una molienda de 40-60% en peso a -325 mallas.

3.15. PREPARACION DE REACTIVOS.

Los reactivos a preparar tienen las siguientes características:

Solución de quebracho al 5%.

Soda ASH al 25%.

Almidón caustico al 1%.

Acido Graso. Se adiciona como se recibe (85% de ácido oléico, 10% de ácido estearico y 5% de ácido linoléico.

3.16. EXPLICACION DE LAS FUNCIONES QUE DESEMPEÑAN LOS REACTIVOS EN CADA PUNTO DE ADICION.

En molinos.

a) Flotapol. Compuesto por ácido oléico y linoléico - funciona como colector de la fluorita produciendo la película hidrofóbica en la partícula de CaF_2 .

b) Soda ASH. Es un carbonato de sodio, funciona como regulador del pH con 1500 g/T.M. Se mantiene un potencial de hidrógeno de 9.0 que en este caso es el punto óptimo para la absorción de fluorita, formando así la película hidrofóbica que hace posible su ascenso a la superficie y su consecuente remoción mecánica.

c) Quebracho. Es un producto derivado del tanino, por

lo cual su principal componente es el ácido tánico.

Este funciona como depresor de la calcita, formando una película, por lo que tiende a salir en la cola final.

d) Solución Caústica. Actúa como depresor de sílice y como dispersante de partículas finas.

Se agrega una parte de los reactivos al molino con el fin de que haya más tiempo de contacto con el mineral.

Al Acondicionador.

Acido Graso. Se agrega en este punto para que con la temperatura y el tiempo de residencia se adicione a la pulpa y reaccione el ácido oléico.

A los limpiadores.

Quebracho. Para deprimir la calcita.

CAPITULO IVUSOS Y APLICACIONES

La fluorita es fuente principal de fluor y sus derivados por medio del ácido fluorhídrico; se usa como fundente -- en hornos de acero de cielo abierto, en cerámica, para síntesis de criolita, en electrodos de carbono, muelas de esmeril, solda dura de arco eléctrico, ciertos cementos, dentríficos, fósforos, pigmentos para pintura, catalizadores, conservadores de madera, equipo óptico, etc.

Este mineral se emplea como fundente en la fabrica -- ción de aceros, en la obtención de ácido fluorhídrico, en la -- producción de uranio, aluminio, en la obtención de fluorcarbu -- ros, para aerosoles, gases refrigerantes, en la elaboración de vidrios y esmaltes, así como el tallado de lentes en la indus -- tria óptica.

4.1 USOS DE LA FLUORITA POR GRADO.

Grado Optico. Se utiliza en la elaboración de lentes apocromáticos y en ornamentación.

Grado Submetalúrgico. Se utiliza como fundente en la fabricación de acero y como insumo en las plantas de beneficio para obtener grado cerámico o ácido.

Grado Metalúrgico. Se usa como fundente en la produc ción de acero en el horno de hogar abierto, en fundiciones de -

hierro.

Grado Cerámico. Se emplea en la fabricación de la --
criolita artificial usada en la industria del aluminio, en la --
afinación electrolítica del plomo y antimonio, como fundente --
en ciertas ferro ligas, en la fundición eléctrica del acero, en
fundiciones de minerales de cobre y plomo, como elemento de mez
cla en la fabricación de cemento portland; como productor de --
opalescencia en la fabricación del vidrio y en esmalte del vi --
drio en cerámica.

Grado Acido. Se usa en la producción de ácido fluor-
hídrico, para la elaboración electrolítica del aluminio, como --
fluoruro de aluminio y criolita sintética. En la industria qui-
mica de los fluoruros, en la fabricación de fluorocarbonos, pa-
ra gases refrigerantes, aerosoles y plásticos fluorados (teflo-
nes) en todos los componentes derivados del fluor, como son: --
los fluorisilicatos, fluoroboratos, cianamido, carburo de cal-
cio, que se consumen para fabricar insecticidas. En la elabora-
ción de desinfectantes, opalescentes de cerámica, preservadores
de la madera, catalizadores, sustancias conservadoras y coloran
tes, fluidos de refrigeración y en la fabricación de objetivos-
apocromaticos de microscopio.

Además se emplea como elemento que mejora la calidad-
del agua potable, como fundente en metalurgia, en elementos es --
tregadores, en la corrosión del vidrio, como soluciones ácidas-

en lavanderías, como intermediario químico, como agentes sólidos de fluor y en el gas UF_6 para la separación de isotopos de uranio.

4.2 PRINCIPALES USOS DE LA FLUORITA.

Acero	43%
Fluorocarburo	22.41%
Refinación de petróleo	20.42%
Uranio	1.74%
Acero Inoxidable	6.57%
Sales de fluor	1.66%
Varios	4.20%

4.3 INDUSTRIAS QUE DEMANDAN MAYOR CANTIDAD DE FLUORITA.

Industria Siderúrgica.

Se usa como fundente a fin de disminuir la viscosidad de la escoria así como el tiempo de fundición, produciendo efectos secundarios que se traducen en una mejor desulfuración del acero a producirse.

Se emplea en el proceso de aceración, con el objeto principal de disminuir la escoria para que ésta se pueda eliminar con mayor rapidez y así incrementar el nivel de producción.

Industria del Aluminio.

Se usa como fuente del elemento fluor para la produc-

ción del fluoruro de aluminio, mismo que se emplea en la composición del sistema electrolítico de refinación.

Básicamente consiste en un baño electrolítico a base de criolita de donde se reduce bauxita calcinada a aluminio metálico. En el proceso se descompone la criolita (F_6AlNa_3) y se libera fluor elemental que se escapa a la atmósfera. Esta pérdida se repone a base de agregar fluoruro de aluminio para mantener constante el nivel de fluor.

Industria Química.

Se aplica como fuente del elemento fluor, para la producción de un sinnúmero de productos, tales como gas refrigerante, raticidas, plásticos y aditivos, para dentríficos, et cétera.

Industria del Uranio.

La refinación de uranio lo emplea para producir hexa fluoruro de uranio, que a su vez se utiliza para separar uranio 235 del uranio 238.

Básicamente el consumo de fluorita en la industria del uranio es la cantidad requerida para producir el hexafluoruro de uranio y la pérdida posterior al convertir este mismo producto en UO_2 que es lo que consumen los generadores.

4.4 OTRAS INDUSTRIAS.

En otros usos, se pueden incluir a las industrias de

cerámica, cemento, acero inoxidable, grabado, etc.

Cerámica.

Se usa para disminuir la temperatura de fundición de vidriado principalmente en cerámicas de tipo artesanal. Otras industrias han cambiado al uso de las sales de sodio y potasio del ácido fluorosilícico.

Fibra de Vidrio.

Aun cuando su uso en los Estados Unidos es pequeño, la tecnología desarrollada por Pechiney en Francia, requiere el uso de fluorita principalmente en fibra corta.

Esmaltados.

Se consume en el "primer" de esmaltados a calor para incrementar la adherencia del esmalte.

Soldadura.

Generalmente se consume una fluorita de alto contenido de fluoruro de calcio, seca a menos de 0.1% de humedad, como fundente en la soldadura.

Cemento.

Se consume en la fabricación de cemento blanco (base-caolin), y en algunas empresas en España, Turquía y Rusia, en cantidades muy pequeñas, y donde se desea disminuir la temperatura del horno o aumentar el volumen de producción.

Desafortunadamente el problema de control de las adiciones y los riesgos inherentes a este control hacen que las em

presas no la consuman en plan regular.

Refinación de Magnesio.

Proceso similar al del aluminio.

Fundición.

Se consume como fundente en fundiciones de piezas grandes.

Siderúrgica No Integrada.

El uso en esta industria tiene el mismo fin que en las plantas de aceración en donde se emplea como fundente y para ayudar en la eliminación de algunos elementos indeseables.

Es probable que al aumentar el uso del fierro esponja como sustitución de chatarra de fierro se incremente el consumo de fluorita, ya que será mayor el contenido de impurezas del tipo azufre y fósforo.

La fluorita es la principal fuente de fluoruro y otros compuestos. En metalurgia ferrosa éste es usado como un fundente que aumenta la fluidez de la escoria. La industria acerera es la primera gran consumidora, la industria química la segunda y la industria del vidrio y cerámica la tercera.

La fluorita sintética es usada en la industria óptica y el fluoruro de calcio puro es usado como catalizador en procesos de deshidratación y deshidrogenación.

A pesar de que la historia de la fluorita como un producto importante es relativamente corta, se ha establecido como un-

producto indispensable en la industria. El área química que lo consume, ha sabido aprovechar la alta reactividad del HF. La siderúrgica, al CaF_2 como fundente excelente y la de envases y plásticos la estabilidad de sus sales.

CAPITULO VMINERIA EN MEXICO**5.1. ANTECEDENTES.**

La primera explotación de una mina de fluorita en México fue localizada en el norte del país. El pionero en este campo fue el señor Rodolfo Boehringer. Esta operación se realizó poco antes de la segunda guerra mundial. Posteriormente comenzó a explotarse otro yacimiento, en Zacualpan, Estado de México, y a los pocos años otra mina localizada en Taxco, Guerrero, denominada la "Azul".

Aquellos primeros intentos se realizaban con mineral en bruto, la Azul por los japoneses, Zacualpan por la compañía minera continental.

El crecimiento de la demanda de la fluorita puede considerarse relativamente reciente a partir de los años cuarenta; comienza la explotación a gran escala, inclusive durante mucho tiempo se le tuvo como un mineral sin valor comercial. Las minas del Parral, explotadas por Industrial Minera México, S. A., de donde se extrae plata, plomo, zinc, etc., viene en ganga la fluorita y durante los cuatrocientos años de operación de esas minas, las colas se habían desechado.

Ahora encuentran que contienen fluorita y la están recuperando, pero, de hecho, antes de los primeros decenios del presente siglo, no pasaba de ser una curiosidad.

5.2. REGIONES PRODUCTORAS DE FLUORITA EN MEXICO.

La fluorita en México se encuentra localizada en diez estados de la República Mexicana, y la producción se concentra en seis estados, que en orden de importancia son:

1. San Luis Potosí.
2. Coahuila.
3. Chihuahua.
4. Guanajuato.
5. Durango.
6. Zacatecas.

San Luis Potosí.

Cerca de la ciudad de San Luis Potosí, se localizan dos importantes minas de fluorita, la consentida y las cuevas, al Sur de Río Verde, en el municipio de Zaragoza. En el municipio de Río Verde, existen varios depósitos de grandes dimensiones, los principales son el refugio y el zapote. Se localizan a 25 kilómetros al suroeste de Río Verde, San Luis Potosí.

Coahuila.

En el distrito de San Vicente, produce principalmente fluorita de alta ley en sus yacimientos, el Distrito de Pico -- Etereo comprende los depósitos de Aguachile, Cuatro Palmas y -- Mal Abrigo, que son las regiones productoras de fluorita más importantes de México.

Aproximadamente 500 kilómetros al sur de este distrito se encuentran los depósitos en: la encantada y buenavista; así mismo, 80 kilómetros al este de encantada, está el distrito de El Tule, en la parte central de este estado a 125 kilómetros al noreste de Saltillo, se localizan las zonas productoras de la Sierra de la Paila y el veintidos.

Chihuahua.

Distrito de Parral. En este estado puede ser recuperado un gran tonelaje de fluorita de las colas resultantes del beneficio de sulfuros. Asimismo en las minas de plata, plomo y zinc, la mayoría de las vetas contienen fluorita de aproximadamente 20% de CaF_2 , caso semejante ocurre en los Distritos de San Francisco del Oro y Santa Bárbara, localizados a 20 kilómetros al suroeste de Parral.

Guanajuato.

En Alamos de Martínez y Espíritu Santo, Existen depósitos importantes de fluorita. En el Refugio, Valle del Río Santa María se producen grandes cantidades de fluorita grado metalúrgico, pero en el municipio de Victoria se encuentran los más grandes.

Durango.

En el distrito de Villa Unión se ha producido fluorita

de alta calidad, está localizada al este de Durango y su principal mina es Niagara.

En Colorado, al Sur se encuentran los depósitos de -- fluorita de el conejo, existen otros depósitos al norte del estado, cerca de Chihuahua.

Zacatecas.

El distrito Frío se encuentra a unos diez kilómetros al este de Sombrerete, donde la mina Josefina ha sido la fuente de producción de fluorita más importante y la mina el Crespo, al sur de la ciudad de Zacatecas.

Los Estados de San Luis Potosí y Coahuila son los que aportan aproximadamente el 60% de la producción nacional, el -- 40% restante se distribuye en otros cuatro estados que en orden de importancia son: Chihuahua, Guanajuato, Durango y Zacatecas.

5.3 MEXICO. PRINCIPALES COMPAÑIAS FLUORITERAS.

1. Minera San Francisco del Oro, S. A.
2. Fluorita de México, S. A.
3. Compañía Minera Río Colorado.
4. La Compañía S. A. de C. V.
5. Zinc de México, S. A.
6. Industrial Minera México, S. A.
7. Fluorita del Río Verde, S. A.

8. Compañía Minera Las Cuevas, S. A.
9. Compañía Minera La Valenciana, S. A.
10. Minerales Pennsalt, S. A. de C. V.
11. Reynolds Fluospar, S. A.
12. Fluoruros de Hidalgo, S. A.
13. Industrias Químicas de México.
14. Floresqueda.
15. Asociación Nacional de Pequeños y Medianos Productores de Fluorita, A. C.
16. Compañía Minera los Cayos, S. A.
17. Minerales de Bolaños, S. A.
19. Rene Amescua González.
20. Minera del Golfo, S. A.
21. Explotadora de Recursos Geológicos.
22. Minerales de Fluorita, S. A. de C. V.
23. Compañía Minera Guadalcazar, S. A.

5.4. PRODUCCION DE FLUORITA EN MEXICO. Toneladas Métricas.

AÑO	SUBMETALURGICO	METALURGICO	CERAMICO	ACIDO	T O T A L
1974	242 252	378 980	6 726	543 373	1 171 331
1975	183 617	307 660	39 215	427 666	958 158
1976	204 981	317 929	45 320	435 422	1 003 652
1977	200 681	306 045	54 344	415 345	976 415
1978	154 055	300 481	42 882	462 366	959 784
1979	166 566	275 113	73 370	469 807	983 856
1980	210 430	299 892	104 281	491 941	1 106 504
1981	192 277	227 383	91 374	484 332	995 266

Las exportaciones de México son principalmente a Estados Unidos y Canadá con un 75% de su total. El 15% restante corresponde a exportaciones a Europa y Sudamérica.

Las fracciones arancelarias en México son las siguientes:

25 - 31 a 01 para fluorita de menos de 97% de CaF_2 .

25 - 31 a 02 para fluorita de más de 97% de CaF_2 .

5.5 EXPORTACIONES DE FLUORITA. Toneladas Métricas.

AÑO	SUBMETALURGICO	METALURGICO	CERAMICO	ACIDO	T O T A L
1977	91 178	319 696	22 269	265 186	598 329
1978	84 646	266 252	25 849	337 319	714 066
1979	32 535	144 762	52 002	308 660	537 959
1980	105 318	263 429	42 576	368 457	779 780
1981	65 687	305 256	33 022	306 914	610 879

5.6. VENTAS TOTALES TRIMESTRALES DE FLUORITA MEXICANA. (Toneladas métricas).

	1977		1978		1979		1980		1981
1er. Trimestre									
GRADO									
Sub-Metalúrgico	45 366		42 745		36 460		54 584		43 412
Metalúrgico	38 384		47 546		41 547		49 634		29 707
Cerámico	7 900		9 736		5 609		24 222		16 107
Acido	<u>94 467</u>		<u>77 524</u>		<u>104 353</u>		<u>108 113</u>		<u>121 470</u>
TOTALES	186 117		177 551		187 978		236 553		210 696
2o. Trimestre									
		Acumulado		Acumulado		Acumulado		Acumulado	Acumulado
GRADO									
Sub-Metalúrgico	53 810	99 176	61 173	103 918	54 452	90 921	58 388	112 972	50 434 93 846
Metalúrgico	57 932	96 316	62 738	110 284	67 656	109 203	85 097	134 731	77 427 107 134
Cerámico	15 856	23 756	8 828	18 564	15 710	21 319	17 708	41 930	16 493 32 600
Acido	<u>96 693</u>	<u>191 160</u>	<u>117 587</u>	<u>195 111</u>	<u>144 894</u>	<u>249 247</u>	<u>137 569</u>	<u>245 682</u>	<u>118 858 240 328</u>
TOTALES	224 291	410 408	250 326	427 877	282 712	470 690	298 762	535 315	263 212 473 908
3er. Trimestre									
GRADO									
Sub-Metalúrgico	46 519	145 695	65 353	169 271	39 672	130 593	58 488	171 460	
Metalúrgico	69 570	165 886	53 436	163 720	63 383	172 586	59 354	194 085	
Cerámico	5 018	28 774	9 296	27 860	17 542	38 861	12 437	54 367	
Acido	<u>94 831</u>	<u>285 991</u>	<u>160 458</u>	<u>355 569</u>	<u>142 568</u>	<u>391 815</u>	<u>119 598</u>	<u>365 280</u>	
TOTALES	215 938	626 346	288 543	716 420	263 165	733 855	249 877	785 192	
4o. Trimestre									
GRADO									
Sub-Metalúrgico	57 979	203 674	56 711	225 982	47 611	178 204	43 062	214 522	
Metalúrgico	80 842	246 728	133 780	297 500	105 461	278 047	89 155	283 240	
Cerámico	3 997	32 771	17 250	45 110	38 724	77 585	32 874	87 241	
Acido	<u>131 627</u>	<u>417 618</u>	<u>134 546</u>	<u>490 115</u>	<u>142 129</u>	<u>533 944</u>	<u>146 924</u>	<u>512 204</u>	
TOTALES	274 445	900 791	342 487	1 058 707	333 925	1 067 780	312 015	1 097 707	

5.7. VENTAS DE FLUORITA MEXICANA EN 1981. (Toneladas
métricas).

Mes	Extranjero		México		TOTAL	
	Mensual	Acumulado	Mensual	Acumulado	Mensual	Acumulado
Enero	32 871	32 871	38 962	38 962	71 833	71 833
Febrero	32 159	65 030	36 432	75 394	68 591	140 424
Marzo	43 136	108 166	27 136	102 530	70 272	210 696
Abril	65 208	173 374	32 321	134 851	97 529	308 225
Mayo	69 342	242 716	25 153	160 004	94 495	402 720
Junio	47 905	290 621	23 283	183 287	71 188	473 908
Julio	70 010	360 631	31 530	214 817	101 540	575 448
Agosto						
Septiembre						
Octubre						
Noviembre						
Diciembre						

5.8. VENTAS TOTALES TRIMESTRALES DE FLUORITA EN MEXICO.

(Toneladas Métricas).

1er. Trimestre

GRADO

Sub-metalúrgico	21 272	23 861	36 469	27 725	32 952
Metalúrgico	4 152	9 555	4 019	4 420	5 307
Cerámico	2 515	4 135	- -	9 738	10 893
Acido	<u>28 460</u>	<u>15 351</u>	<u>28 428</u>	<u>30 009</u>	<u>53 378</u>
TOTALES	56 399	52 914	68 916	71 892	102 530

2o. Trimestre

GRADO

	Acumulado		Acumulado		Acumulado		Acumulado		Acumulado	
Sub-metalúrgico	23 903	45 175	27 738	51 609	37 222	73 691	23 454	51 179	27 590	60 542
Metalúrgico	6 777	10 929	4 144	13 699	1 895	5 914	6 301	10 721	4 269	9 576
Cerámico	6 972	9 307	4 725	8 860	- -	- -	13 373	23 111	8 075	18 963
Acido	<u>36 225</u>	<u>64 685</u>	<u>19 240</u>	<u>54 593</u>	<u>70 987</u>	<u>99 415</u>	<u>39 007</u>	<u>69 016</u>	<u>40 823</u>	<u>94 201</u>
TOTALES	73 697	130 096	75 847	128 761	110 104	179 020	82 135	154 027	80 757	183 281

3er. Trimestre

GRADO

Sub-metalúrgico	26 493	71 668	36 799	88 408	29 348	103 039	32 809	83 988
Metalúrgico	2 874	13 803	3 860	17 559	2 950	8 864	5 141	15 862
Cerámico	--	9 307	4 781	13 641	--	--	6 919	30 030
Acido	<u>38 113</u>	<u>102 798</u>	<u>50 745</u>	<u>105 338</u>	<u>40 101</u>	<u>139 516</u>	<u>36 396</u>	<u>105 412</u>
TOTALES	67 480	197 576	96 185	224 946	72 399	251 419	81 265	255 292

4o. Trimestre

GRADO

Submetalúrgico	25 246	96 814	46 961	135 269	36 314	139 353	25 216	109 204
Metalúrgico	2 784	16 857	3 595	21 154	3 856	12 720	3 949	19 811
Cerámico	--	9 307	5 622	19 263	21 819	21 819	14 579	44 609
Acido	<u>53 209</u>	<u>156 707</u>	<u>47 457</u>	<u>152 795</u>	<u>43 667</u>	<u>183 183</u>	<u>38 391</u>	<u>143 803</u>
TOTALES	81 839	279 415	103 535	328 481	105 656	357 075	82 135	317 427

5.9. VENTAS TOTALES TRIMESTRALES DE FLUORITA EN EL EXTRANJERO. (Toneladas métricas)

	1977	1978		1979		1980		1981		
1er. Trimestre										
GRADO										
Sub-metalúrgico	24 094	18 874		--		26 859		10 460		
Metalúrgico	34 232	37 991		37 529		45 214		24 400		
Cerámico	5 385	5 601		5 609		14 484		5 214		
Acido	<u>66 007</u>	<u>62 171</u>		<u>74 925</u>		<u>78 104</u>		<u>68 092</u>		
TOTALES	129 718	124 637		119 062		164 661		102 166		
2o. Trimestre										
		Acumulado		Acumulado		Acumulado		Acumulado		Acumulado
GRADO										
Sub-metalúrgico	29 907	54 001	33 435	52 309	17 230	17 230	34 934	61 793	22 844	33 304
Metalúrgico	51 155	85 387	58 594	96 585	65 761	103 289	78 796	124 010	73 158	97 558
Cerámico	9 064	14 449	4 103	9 704	15 710	21 319	4 279	18 763	8 418	13 632
Acido	<u>60 468</u>	<u>126 475</u>	<u>78 347</u>	<u>140 518</u>	<u>73 907</u>	<u>149 832</u>	<u>98 618</u>	<u>176 722</u>	<u>78 035</u>	<u>146 127</u>
TOTALES.	150 594	280 312	174 479	299 116	172 608	291 670	216 627	381 288	182 455	290 621
3er. Trimestre										
GRADO										
Sub-metalúrgico	20 026	74 027	28 554	80 863	10 324	27 554	25 679	87 472		
Metalúrgico	66 696	152 083	49 576	146 161	60 433	163 722	54 213	178 223		
Cerámico	5 018	19 467	4 515	14 219	17 542	38 861	5 518	24 281		
Acido	<u>56 718</u>	<u>183 193</u>	<u>109 713</u>	<u>250 231</u>	<u>102 467</u>	<u>252 299</u>	<u>83 202</u>	<u>259 924</u>		
TOTALES	148 458	428 770	192 358	491 474	190 766	482 436	168 612	549 900		
4o. Trimestre										
GRADO										
Sub-metalúrgico	32 833	106 860	9 850	90 713	11 297	38 851	17 846	105 318		
Metalúrgico	78 677	230 760	130 185	276 346	101 605	265 327	85 206	263 429		
Cerámico	7 997	23 464	11 628	25 847	16 905	55 766	18 295	42 576		
Acido	<u>77 099</u>	<u>260 292</u>	<u>87 089</u>	<u>317 320</u>	<u>98 462</u>	<u>350 761</u>	<u>108 533</u>	<u>368 457</u>		
TOTALES	192 600	621 376	238 752	730 226	228 269	710 705	229 880	779 780		

5.10. PRECIOS DE EXPORTACION PARA LA FLOORITA PERUANA POR TONELADA

CO TAMPICO EN DOLARES AMERICANOS.

A Ñ O S	SUBMETALURGICO DE 60% CaF ₂	METALURGICO DE 70 U. E.	CERAMICO	ACIDO
1970		33.0		62.7
1971		56.1		74.8
1972		56.1		73.7
1973		50.0		72.6
1974		52.8		66.0
1975	28.4	69.5		83.8
1976	36.8	72.2		90.5
1977	36.8	72.2		90.5
1978	36.8	72.2		90.5
1979				
1er. sem.	39.01	76.56	0.7572/U.E.	95.9
2o. sem.	39.01	76.56	0.7572/U.E.	95.9
1980				
1er. sem.	48.76	95.70	0.9465/U.E.	119.88
2o. sem.	58.03	107.18	1.1670/U.E.	134.27
1981				
1er. sem.	66.73	123.25	1.3420/U.E.	154.41
2o. sem.	66.73	123.25	1.3420/U.E.	154.41
1982				
1er. sem.	66.73	123.25	1.3420/U.E.	154.41
2o. sem.	66.73	123.25	1.3420/U.E.	154.41

NOTA: SEM = SEMESTRE.

5.11. PRODUCCION MUNDIAL (Concentrado).

	1970	1973	1976	1979	1980
Alemania	75	93	64	58	80
Argentina	30	46	40	42	20
Brasil	--	71	81	38	33
Canadá	124	158	60	--	--
China	50	65	80	90	90
Corea del Sur	30	22	12	9	--
España	267	240	222	208	215
E.U.A.	100	105	52	94	95
Francia	140	180	183	177	161
India	2	6	10	11	21
Inglaterra	118	128	161	88	135
Italia	289	210	184	140	126
Kenia	--	--	--	89	100
Marruecos	--	--	45	66	60
México	375	650	475	672	644
Sudafrica	76	188	250	395	469
Tailandia	--	--	104	51	51
Túnez	31	48	35	31	40
Area Socialista	260	304	307	340	356
TOTAL	1 967	2 514	2 365	2 599	2 651

5.12. PRINCIPALES PAISES CONSUMIDORES E IMPORTADORES.

Los países consumidores e importadores de fluorita -- más importantes en el mundo son:

Estados Unidos.

Japón.

Canadá.

Inglaterra.

Alemania.

Rusia.

5.13. PAISES PRODUCTORES Y EXPORTADORES.

Los países productores y exportadores de la fluorita -- más importante son:

México.

Tailandia.

Sudafrica.

Kenia.

España.

Estados Unidos.

5.14. RESERVAS DE FLUORITA.

Actualmente la producción nacional representa el 23 -- por ciento del total mundial (resultado del millón de toneladas anuales que México produce). Después le siguen en orden de im -- portancia un grupo relativamente grande de países tales como: --

Sudafrica, España, Francia, Inglaterra. Estos países producen - entre 300 y 500 000 toneladas cada uno; luego esta otro grupo - de productores, donde encontramos a países como Kenia, Marrue - cos y Túnez.

México es el principal país productor de fluorita en - el mundo y tiene una capacidad de producción instalada de 460 - 000 T. M. de grado metalúrgico y de 730 000 T.M. de grado con - centrado, y cuenta con cuantiosas reservas para seguir surtien - do al mercado internacional por muchos años.

El único país en el mundo con mayores reservas que Mé - xico es Sudafrica, la cual tiene reservas comprobadas muchos ma - yores, pero son de muy baja ley; en este punto, el promedio de - sus yacimientos es de 18%, aunque las enormes planicies del - - transval contienen gran cantidad de mineral en esta proporción. Sudafrica tiene más reservas, pero menos concentradas. México, - en cambio tiene menos, pero sus reservas están concentradas y son de alta ley. Por ello, cuando se habla de la industria de la -- fluorita en nuestro país, no se puede afirmar que tienda a desa - parecer a corto plazo.

CAPITULO VICONSUMO DE FLUORITA POR INDUSTRIAS

6.1. CONSUMO DE FLUORITA EN LA INDUSTRIA SIDERURGICA.

Tradicionalmente la fluorita se ha usado en la industria siderúrgica en el proceso de aceración, con el objetivo principal de disminuir la escoria para que ésta se pueda eliminar con mayor rapidez y así incrementar la producción.

Como efectos secundarios se encontró que la fluorita ayudaba a disminuir el azufre y el fósforo en el producto final, pero que el fluor (vía gas o como HF), en la escoria corroe el recubrimiento básico de los hornos.

Varios investigadores encontraron una relación casi directa entre el contenido de magnesio en la escoria y la cantidad de fluorita en la carga, lo cual les indicaba que la fluorita promueve la migración del átomo de magnesio de los recubrimientos. En cambio el porcentaje de eliminación de azufre y fósforo es fuerte en cantidades bajas de fluorita y la curva de eliminación de estos elementos contra cantidad de fluorita se convierte en una línea recta a altas concentraciones de fluorita.

Estas observaciones aunadas a la legislación del gobierno de los Estados Unidos sobre el control de efluentes con fluor, los aumentos en precios de la fluorita, y la duda de un suministro constante y seguro, promovieron una fuerte tendencia-

a eliminar o por lo menos disminuir el consumo de fluorita por tonelada de acero producida.

De las investigaciones que se llevaron a cabo de 1960 1975, varias de ellas reportaron resultados positivos:

a) Sustituir fluorita con colmenita. Se encontró que se podía sustituir la fluorita con colmenita. Afortunadamente - la relativa escases de colmenita y el costo de ésta restringieron la sustitución a países con fuente de colmenita.

b) Sustitución de fluorita con manganeso. El manganeso tiene el mismo efecto que la fluorita en la viscosidad de la escoria, pero no así en la ayuda para purificar el producto de elementos indeseables. Sin embargo, actualmente se usa cuando - el precio de manganeso lo permite o cuando se tiene escoria de manganeso disponible.

c) Sustitución de fluorita con bauxita. Los resultados de esta investigación demostraron que la fluorita es sustituible por la bauxita, con una relación de 2.5 a 3.0 kilogramos de bauxita por kilogramo de fluorita. El efecto en elementos indeseables es similar en la bauxita que en la fluorita. El costo de la bauxita limitó su uso, excepto en casos aislados, donde - existe una fuerte legislación contra el escape de gases de fluor.

d) En los últimos años de la década de los 60 y principios de la de los 70, Kobe Steel LTD, de Japón, empezó y concluyó un desarrollo para encontrar un sustituto para la fluorita.

ta, dada la escasez, la mala calidad y los altos precios de ésta en el mercado, este desarrollo consistió en usar dolomita como sustituto parcial del consumo normal de fluorita. Encontraron que se podía eliminar parte del consumo con el uso de dolomita y que además este nuevo producto ayudaba a alargar la vida de los recubrimientos de los hornos, aumentando el contenido molecular de magnesio en la escoria, lo cual permitiría disminuir la migración de este elemento del recubrimiento a la misma escoria.

Aún cuando en las investigaciones no encontraron un sustituto para la fluorita, si demostraron que había materiales que podían tener el mismo efecto. Esto permitió que se desarrollaran los briquets compuestos de varios productos, que producen el mismo efecto que la fluorita y que se pueden formular de acuerdo con los precios de los diferentes materiales en el mercado. En este sentido el briquet que se menciona con más insistencia es uno compuesto de polvos de recuperación de la industria siderúrgica, bauxita, óxido de fierro y 35% de fluorita.

Sin embargo, no fue sólo el costo el que motivo a la industria siderúrgica a cambiar parte del uso de grava por briquets, sino una combinación de dos factores:

1. Los briquets demuestran características de uniformidad en análisis químicos, de tamaño y forma, que algunas fábricas consideran de gran ventaja.

2. Algunas empresas siderúrgicas no estaban tranquilas-

con las condiciones de mercado de grava y decidieron promover el uso de briquets como fuente de suministro alternativo.

Actualmente, la industria siderúrgica está usando un conglomerado de todas las teorías que existen sobre el uso de la fluorita. Algunas compañías han implantado el uso de dolomita, otras usan briquets con 35% de fluorita, algunos briquets con 80% de fluorita y otras gravas metalúrgicas.

En algunos casos se está implantando una combinación de varias prácticas, pero todos tienen la tendencia a disminuir el consumo de fluorita con el doble propósito de bajar los costos de producción y alargar la vida útil de los recubrimientos de los hornos acereros.

6.2. FACTORES QUE AFECTAN LAS VENTAS DE FLUORITA A LA INDUSTRIA SIDERURGICA.

El nivel de ventas de fluorita actual y futuro de la industria siderúrgica depende de muchos factores entre los cuales estan los siguientes:

1. El nivel de producción de acero en el mundo.
2. El consumo de fluorita por tonelada de acero producida.
3. El balance que se establecerá entre consumo via briquets o via grava metalúrgica.
4. La calidad de fluorita que exiga el consumidor y los precios de venta de cada una de las calidades.

6.3. PRODUCCION DE ACERO.

La producción de acero mundial de 1955 a 1979, por -- áreas de producción ha sido como sigue: (Millones de toneladas-métricas).

PAIS	1955	1960	1965	1970	1979	1979 1955
E.U.A.	106.2	90.1	119.0	119.3	123.3	1.16
Canadá	4.1	5.3	9.1	11.2	15.9	3.87
M.C.E.	73.1	98.1	114.0	137.6	140.0	1.92
Otra Europa	6.8	11.3	15.7	23.9	33.7	4.95
Japón	9.4	22.1	41.2	93.3	111.8	11.89
Australia y Nueva Zelandia	2.3	3.7	5.6	7.0	8.3	3.60
América Latina	2.6	4.8	8.3	13.2	27.4	10.54
Africa	0.1	0.1	0.2	0.6	1.5	15.00
Medio Oriente	0.1	0.2	0.4	0.5	1.7	17.00
India	1.8	3.7	7.0	8.0	24.3	13.50
Sudafrica	1.6	2.1	3.3	4.8	8.8	5.50
Países socialistas	59.5	86.6	119.6	156.0	209.0	3.51
China y Corea (N)	3.0	17.3	13.2	20.2	39.7	13.23
T O T A L	270.6	345.4	456.6	595.6	745.4	2.75

El consumo de fluorita y el país que la suministra a cada una de las áreas consumidoras, son las siguientes:

AREA	Prod. de Acero 1979 millones/tons.	Consumo de fluorita - por ton. - de acero.	Consumo de fluorita - ton/año X- 1000.	País que - suministra
E.U.A.	123.3	3.1	382.2	40% briquets México
Canadá	15.9	2.5	39.7	40% briquets de E.U.A.
M.C.E.	140.0	2.5	350.0	M.C.E. China México
Otra Europa	33.7	2.5	84.2	España Italia China
Japón	111.8	1.3	138.0	China Tailandia
Australia y Nueva Zelandia	8.3	1.7	14.1	China Tailandia
América Latina	27.4	2.5	68.5	México Sudafrica
Africa	1.5	3.0	4.5	Africa
Medio Oriente	1.7	3.0	5.1	Africa
India	24.3	2.5	60.7	India China Tailandia
Sudafrica	8.8	3.0	26.4	Sudafrica
Países Socialistas	209.0	3.0	622.5	Países Soc. China Tailandia Mongolia
China y Corea (N)	39.7	7.0	277.0	China Corea
T O T A L	745.4	2.77	2 070.0	

6.4. CONSUMO DE FLUORITA POR TONELADA DE ACERO PRODUCIDA.

En Japón a partir del desarrollo de la tecnología sobre el uso de dolomita como sustituto parcial del consumo tradicional de fluorita, el consumo de dicho mineral por tonelada de acero ha disminuido de un nivel de 4.2 Kg/ ton. en 1970 a 1.7 Kg/ton, en 1979.

Esta disminución se ve reflejada en el consumo total del país que ha disminuido de 410,000 toneladas por año a 200,000 toneladas por año en 1979.

Aparentemente esta tecnología empezó a implantarse en las fábricas de los Estados Unidos en 1976 cuando se establecieron los contratos de compra de tecnología a Japón, y fue a partir de esa fecha cuando el consumo de fluorita empezó a disminuir en los Estados Unidos. Desde entonces, el consumo de fluorita por tonelada de acero producida ha disminuido de 4.8 Kg. a 3.2 kilogramos. Es de esperarse que esta tendencia continúe y que el consumo de fluorita en los Estados Unidos baje al nivel de Japón para el año de 1985.

La disminución de consumo en los Estados Unidos no ha sido solamente en grava, sino también en briquets, que ha disminuido de 250,000 tons/año en 1976 a 130,000 tons/año en 1980.

6.5. CALIDAD DE FLUORITA PARA LA INDUSTRIA SIDERURGICA.

En el mercado mundial existen dos normas de calidad:-

La primera es la que se vende en México, conocida como grava metalúrgica, en la cual es importante el nivel de sílice -- ya que se vende en base al porcentaje de unidades efectivas, y -- que además es cribada y lavada con el fin de eliminar los finos, así como proporcionar un tamaño uniforme, lo cual permitirá agregar la grava con mayor facilidad a los hornos automáticos.

La segunda norma se emplea en la República China y en Tailandia y se especifica el porcentaje de fluoruro de calcio -- sin ser tan importante el nivel de contenido de sílice y el material se proporciona sin ser clasificado por tamaño.

Los precios de venta reflejan la diferencia en calidad:

MEXICO	118.37 dls/ton	F.O.B. Punto de embarque.
TAILANDIA Y CHINA	68.00 dls/ton	F.O.B. Punto de embarque.

Ambos productos con un contenido de 80 a 85% de fluoruro de calcio.

6.6. PRONOSTICO DE CONSUMO DE FLUORITA EN LA INDUSTRIA SIDERURGICA.

Consumo Mundial.

(1) Consumo de fluorita por tonelada de acero:

1979	2.77 Kg.
1980	2.77
1981	2.60

1982	2.33
1983	2.18
1984	2.20
1985	2.20
1990	2.20

(2) Producción de Acero. Incremento anual de 4% sobre la base de 760 000 000 de toneladas en 1981.

1980	742 000 tons/año x 1000
1981	760 000
1982	790 000
1983	882 000
1984	917 000
1985	953 000
1990	1 116 000

Pronóstico.

1981	1 976 000 tons/año
1982	1 840 000
1983	1 923 000
1984	2 017 000
1985	2 096 000
1990	2 455 000

Consumo en el Continente Americano.

(1) Consumo por tonelada de acero.

1980	3.1 Kg.
------	---------

1981	2.8
1982	2.5
1983	2.5
1984	2.5
1985	2.5
1990	2.5

(2) Producción de acero: (Ver siguiente página).

(2) Producción de Acero.

AÑO	CANADA		E. U. A.		MEXICO		SUDAMERICA		Total
	x 1000 Tons.	Crec.	x 1000 Tons.	Crec.	x 1000 Tons.	Crec.	x 1000 Tons.	Crec.	
1979	15.9	5%	123.3	0.5%	6.0	10%	21.0	10%	166.2
1980	16.7		123.9		6.6		23.1		153.6
1981	17.5		124.5		7.3		25.4		174.7
1982	18.4		125.1		8.0		27.9		179.4
1983	19.3		125.8		8.8		30.7		184.6
1984	20.3		126.4		9.6		33.8		190.1
1985	21.3		127.0		10.6		37.2		196.1
1990	27.2		130.2		17.1		59.9		261.6

(3) Participación de briquets en el consumo total.

Canadá	40%
E. U. A.	40
México	0
Sudamerica	20

(4) Participación de grava mexicana en el consumo total de grava.

Canadá	100%
E. U. A.	70
México	100
Sudamerica	70

6.7. PRONOSTICO DE CONSUMO DE GRAVA METALURGICA MEXICANA.

PAIS	AÑO	Consumo total	Consumo total	Consumo grava
		x 1000 tons/año	grava	mexicana
		x 1000 tons/año	x 1000 tons/año	x 1000 tons/año
Canadá	1981	49.0	29.4	29.4
	1982	46.0	27.6	27.6
	1983	48.3	28.9	28.9
	1984	50.7	30.4	30.4
	1985	53.2	31.9	31.9
	1990	68.0	40.8	40.8
E.U.A.	1981	350.3	210.1	147.1
	1982	312.7	187.6	131.3
	1983	314.5	188.7	132.0
	1984	316.0	189.6	132.7
	1985	317.5	190.5	133.3
	1990	325.0	195.3	136.7
México	1981	20.4	20.4	20.4
	1982	20.0	20.0	20.0
	1983	22.0	22.0	22.0
	1984	24.0	24.0	24.0
	1985	26.5	26.5	26.5
	1990	42.7	42.7	42.7
Sudameri ca.	1981	71.1	56.9	39.8
	1982	69.7	55.8	39.1
	1983	76.7	61.4	43.0
	1984	84.5	67.6	47.3
	1985	93.0	74.4	52.1
	1995	149.7	119.8	83.9
Total	1981	490.8	316.8	236.7
	1982	448.4	291.0	218.0
	1983	461.5	301.0	255.9
	1984	475.2	311.6	234.4
	1985	490.2	323.3	243.8
	1995	385.4	398.6	304.1

Lo cual indica que con las consideraciones, actuales las ventas totales de grava metalúrgica a los mercados tradicionales se reducirán de 236 000 toneladas en 1981 a 165 700 toneladas en 1985, salvo que se tomen medidas-- que puedan aumentar este volumen, como podría ser:

- a) Vender grava a los clientes tradicionales de briquets.
- b) Vender grava mexicana a los clientes de grava china o europea.

6.8. ANALISIS DE CONSUMO DE GRAVA Y BRIQUETS EN LA INDUSTRIA SIDERURGICA.

PAIS	<u>1979</u>	
	Consumo Grava (x 1000 tons/año)	Consumo Briquets (x 1000 tons/año).
E. U. A.	229	153
Canadá	24	16
M. C. E.	151	201
Resto Europa	84	-
Japón	138	-
Australia y Nueva Zelandia	14	-
América Latina	41	17
Africa	4	-
Medio Oriente	5	-
India	61	-
Sudafrica	-	26
Países Socialistas	622	-
China y Corea	<u>277</u>	<u>-</u>
T O T A L	<u>1 667</u>	<u>413</u>
%	80	20

6.9. CONSUMO DE FLUORITA EN LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO.

La tecnología para la producción de aluminio no ha cambiado sustancialmente en los últimos años. Básicamente consiste en un baño electrolítico a base de criolita, ya sea sintética o natural de donde se reduce bauxita calcinada a aluminio metálico. En el proceso se descompone la criolita y se libera fluor elemental que se escapa a la atmósfera. Esta pérdida se repone a base de -- agregar fluoruro de aluminio para mantener constante el nivel -- de fluor.

Los nuevos desarrollos y cambios que se están gestan-- do en la industria están dirigidos a reducir el costo de producción y/o ampliar la fuente de materia prima disponible. De esto, los que pueden afectar a la industria de la fluorita son:

1. Alcoa continua con la evaluación de su proyecto -- de usar cloro en vez de fluor en los baños electrolíticos. Apparently los resultados a la fecha no justificarían un cam -- bio en la industria, ya que el ahorro en energía no es tan gran -- de como se esperaba, pero esta empresa continuará su evaluación y estudio del proceso durante varios años.

2. Las mayores reservas mundiales de fluor se encuen -- tran en los depósitos de roca fosfórica en Florida, E.U.A., Actualmente la mayor parte de estas reservas se pierden ya que -- no se conoce un proceso que permita recuperar económicamente el -- elemento en otra forma que no sea el ácido fluorosilícico o --

criolita, y que puedan competir con el proceso tradicional de ácido sulfúrico más fluorita. Sin embargo, se estima que el 10% del consumo de fluor para la industria del aluminio se obtiene vía criolita sintética de vía fosfórica. Esto puede cambiar si se modifica dramáticamente el precio de la fluorita, o si se lograra encontrar un proceso más económico que el actual.

3. La legislación mundial con tendencias a mejorar la calidad del ambiente, ha motivado a las empresas productoras de aluminio a buscar sistemas que le permitan recuperar el fluor que actualmente descarga en la atmósfera. Esto lo han logrado principalmente a base de pasar el aire efluente a través de cámaras de bauxita de tal forma que el fluor reacciona con el óxido de aluminio, recuperando con esto, el fluoruro de aluminio para ser usado nuevamente en los baños electrolíticos.

Sin duda, el sistema funciona y se recupera el fluor pero implica el establecer el sistema de recuperación del aire. Todo sumamente caro, sin embargo si la presión por parte de los gobiernos continua, es probable que se lleven a cabo dichas instalaciones.

Alcoa publicó en 1978 que el consumo de fluor disminuirá de 24 kg. por tonelada de aluminio en 1980 a 15 kg. por tonelada de aluminio en el año 2 000, en base a este sistema de recuperación.

6.10. PRODUCCION MUNDIAL DE ALUMINIO.

De 1970 a 1980 la producción mundial de aluminio se ha visto incrementada en 5.7% anual, habiendo aumentado en todos -- los años excepto en 1975, que fue año de recesión en casi todos- los productos.

PRODUCCION DE ALUMINIO POR PAISES. (Miles de toneladas métricas).

PAIS	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
Alemania (RF)	309	428	445	533	689	678	697	742	740	742	
Francia	381	375	394	359	393	383	385	399	391	395	
Italia	147	137	150	182	212	190	207	206	271	269	
Países Bajos	75	116	163	182	247	258	249	237	259	256	
Inglaterra	40	119	171	252	293	308	335	550	346	360	
Austria	90	91	84	89	92	89	89	92	91	93	
España	119	127	142	160	190	210	209	212	212	260	
Grecia	87	114	130	141	147	135	134	130	144	141	
Islandia	39	42	46	72	70	59	65	73	74	72	
Noruega	522	531	541	618	648	595	621	637	657	674	
Suecia	66	76	78	83	83	78	81	83	82	82	
Suiza	92	94	83	85	87	79	78	80	80	83	
Turquía	-	-	-	-	2	17	37	51	33	27	
Yugoslavia	18	47	73	91	147	168	198	177	176	174	
Sudáfrica	-	29	53	53	75	76	78	78	81	86	
Camerun	52	51	46	44	47	52	49	46	41	45	
Egipto	-	-	-	-	-	-2	59	90	100	101	
China	113	111	133	152	157	143	151	154	114	169	
Argentina	-	-	-	-	1	22	43	50	49	118	
Brasil	56	81	98	112	114	121	139	167	186	238	
Canadá	972	1017	907	942	1021	888	633	973	1048	861	
E. U. A.	3607	3561	3740	4109	4448	3519	3857	4118	4358	4857	
México	34	40	40	39	41	40	42	43	43	43	
Surinam	53	54	53	52	57	42	45	56	57	60	
Venezuela	23	22	23	41	42	50	47	43	71	207	
Bahrein	-	12	63	103	118	116	122	121	121	126	
Corea (S)	15	16	15	17	18	18	18	17	18	18	
India	161	178	179	154	129	167	212	184	205	212	
Irán	-	-	7	34	49	46	31	21	26	11	
Japón	728	887	1009	1097	1118	1013	919	1188	1058	1010	
Taiwan	27	27	32	35	31	28	26	30	50	56	
Australia	206	223	206	207	219	214	232	248	263	270	
Nueva Zelanda	-	22	88	117	110	109	140	145	151	154	
Alemania (RD)	60	55	55	60	60	60	60	65	65	60	
Hungría	67	71	71	68	69	70	71	71	71	72	
Polonia	99	101	102	102	102	103	103	104	100	97	
Rumanía	101	110	121	141	187	204	207	209	215	213	
Checoslovaquia	31	37	43	48	50	43	36	37	37	35	
URSS (E)	1750	1800	1900	2000	2100	2150	2200	2200	2300	2400	
China (N)	135	145	170	170	160	180	180	210	240	360	
Otros	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
T O T A L	10315	10957	11664	12756	13833	12733	13095	14147	14635	15217	
%		6.2	6.4	9.4	8.4	(8)	2.8	8.0	3.4	4.0	5.7

Dentro del esquema total de producción es interesante ver que año con año se ha ido distribuyendo la producción mundial entre más países y que los tradicionalmente productores (Canadá, Noruega, E.U.A., URRS) actualmente representan un porcentaje menor en la producción total.

Tres áreas se mencionan como aquellas que representan un gran potencial como futuras productoras de aluminio por las posibilidades de obtener energía a un precio razonable y por los extensos depósitos de Bauxita dentro de sus territorios. Estos son Brasil, Nueva Zelanda y Australia.

De continuar el tradicional incremento en la producción de aluminio, la producción de éste en el futuro sería:

1985	21 176 000 Toneladas.
1990	27 027 000
1995	34 494 000
2000	44 024 000

6.11. CONSUMO DE FLUORITA POR TONELADA DE ALUMINIO PRODUCIDA.

En 1978 Alcoa publicó un consumo estimado de fluor por tonelada de aluminio producida.

Este dato convertido a fluorita y considerando un factor de conversión de 80% (estimado por industria químicas de México, S. A.) nos da lo siguiente:

AÑO	Kg. de Fluor consumido por ton. de aluminio	Kg. de Fluorita (CaF ₂) consumidos por ton. de aluminio.
1980	26.5	68
1985	21.0	54
1980	16.0	41
2000	14.5	37

6.12. PRONOSTICO DE FLUORITA POR LA INDUSTRIA MUNDIAL DE ALUMI - NIO.

En base a la producción actual, el pronóstico de aumento de 5% anual y el consumo de fluorita por tonelada de aluminio-pronosticado, se puede esperar la demanda siguiente:

AÑO	Reposición de pérdida.	Plantas Nuevas	Total
1980	1 128 000	55 000	1 183 000
1985	1 143 000	80 000	1 223 000
1990	1 108 000	90 000	1 198 000
1995	1 345 000	120 000	1 465 000
2000	1 629 000	140 000	1 769 000

6.13. CONSUMO DE FLUORITA EN LA INDUSTRIA QUIMICA.

Fluorocarbonos. Sin duda alguna el grupo de productos químicos con fluor más importante de todas las áreas. Esta área tenía un crecimiento fenomenal de 15 a 20% anual con el auge del uso del empaque aerosol, pero a partir de 1971 cuando se publicó la teoría de Rowlan y Molina, en la cual se reportaba que las capas de ozono en la extratósfera tendían a desaparecer por acción química del cloro en los fluorocarbonos, los gobiernos impusieron controles a la producción y uso de los mismos, con la idea de disminuir la producción y por lo consiguiente el efecto nocivo en la capa de ozono. Por lo tanto se eliminó el uso de estos productos en empaques de aerosol y se trató de disminuir el efluente de este producto en la extratósfera. En cambio los usos en refrigeración, espumantes, en donde no se permite el escape a la atmósfera, continuaron en auge y los resultados son como sigue:

La opinión pública demandó mucha investigación práctica en todo el mundo para comprobar o desmentir la teoría Rowlan-Molina, sin que a la fecha se haya llegado a una conclusión definitiva, pero el comité formado en junio de 1975 publicó algo de información (parcial y no definitiva) en donde ennumeraba los efectos como se ven a la fecha.

a) El consumo de ozono se calcula entre 0.1 y 0.2% por año, en vez de 15 a 18% que decía la teoría.

b) No se encontró correlación entre el contenido de HF/HCl en la atmósfera y la concentración que predice la teoría.

c) La concentración de ozono ha aumentado y no ha disminuido como se a dicho.

Se espera que en años venideros se terminen las investigaciones y que se llegue a una conclusión definitiva sobre la validez de la teoría. Mientras tanto, dos efectos se han sentido:

1. La publicidad adversa a los fluorocarbonos ha disminuido.

2. La presión gubernamental no es tan insistente. lo cual permitirá si no incrementar, por lo menos no disminuir más el consumo.

6.14. PRODUCTOS QUIMICOS VARIOS CON ELEMENTO FLUOR EN LA FORMULA.

Dentro de esta área se consideran todos los productos como son: fluoroboratos (galvanoplastia y catalizadores textiles); fluorosilicatos, fungicidas, fundentes textiles); sales simples de fluor (alimentos, intermediarios de síntesis orgánicas, tratamiento de agua, dentríficos); farmacéutico, raticidas, etc., que componen una serie interminable de productos en los cuales se utiliza el ácido fluorhídrico como producto intermedio. Empresas como Harshaw, Agro, Allied, Bayer, ICI, Laporte, Pechiney, Derivados del fluor, consideran el potencial que re -

presenta un elemento activo como el fluor, permitirá un fuerte crecimiento por mucho tiempo. Actualmente la opinión es en el sentido de que esta área crece entre un 15 a 20% anual.

6.15. CONSUMO DE FLUORITA EN LA INDUSTRIA DEL URANIO.

La que antes de 1975 había sido una industria sumamente estable y sin crecimiento alguno, se convirtió en una industria dinámica y de crecimiento rápido a raíz de los aumentos en los precios del petróleo. Sin embargo, continúan existiendo problemas políticos y restricciones que están limitando el crecimiento de esta industria, principalmente asociados con el suministro del uranio enriquecido. Casi todas las plantas de hexafluoruro de uranio (paso obligatorio del proceso de enriquecimiento), están localizadas en Canadá, Estados Unidos y Europa, lo cual obliga a cualquier planta a adquirir el material en esas áreas y someterse a la inspección del Instituto de Energía Nuclear en Viena, Austria.

La tecnología parece estar definida en lo que concierne al proceso de fluoración y existen diferencias de opinión acerca del proceso de enriquecimiento en la cual algunos productores se inclinaron por centrifugar y otros por separación vía osmosis del gas.

6.16. PRODUCCION DE URANIO.

La producción de uranio (UO_2) en el mundo occidental-

según la American Atomic Energy Commission en Washington E.U.A.,
ha sido como sigue:

AÑO	TONS. METRICAS/AÑO	% CRECIMIENTO ANUAL
1970	18 920	0.0
1971	19 080	0.8
1972	20 040	5.0
1973	20 100	0.3
1974	18 900	(6)
1975	19 200	1.5
1976	23 200	20.8
1977	28 300	21.9
1978	34 100	20.5
1979	38 300	12.3
1980	44 100	18.1

Los principales países productores de uranio son Estados Unidos, Canadá, Sudafrica y Australia.

Existe una gran incertidumbre acerca del posible crecimiento de esta industria, como lo demuestra el pronóstico de demanda que ha publicado en varias fechas la American Atomic Energy Commission.

Fecha de Estimación	1976	1977	1978	1980	1985	1990	1995
Jun.30/77	19 500			37 800	70 000	106 000	
Jun.30/78		23 000		29 800	54 000	79 000	
Reporte/78-79			22 300	27 200	44 000	59 000	76 000

La misma American Atomic Energy Commission reporta que los problemas principales para establecer un pronóstico adecuada -

do actualmente son:

1. La inseguridad que siente el público hacia las -
plantas electronucleares.
2. El control de uranio producido.
3. El precio de uranio, actual y futuro.

6.17. CONSUMO DE FLUORITA PARA REFINAR URANIO.

Basicamente el consumo de fluorita en la industria -
del uranio es la cantidad requerida para producir el hexafluoru
ro de uranio y la pérdida posterior al convertir este mismo pro
ducto en UO_2 que es lo que consumen los generadores. Esto nos -
da un consumo por tonelada de uranio de 880 kilogramos de ácido
fluorhídrico, o sea, 1936 kg. de fluoruro de calcio por tonela
da de UO_2 .

Con base en este consumo y en la última estimación de
la American Atomic Energy Comission de producción de uranio, -
el consumo de fluorita será como sigue:

AÑO	PRODUCCION DE URANIO	CONSUMO DE FLUORITA
1970	18 920	35 948
1975	19 200	36 480
1980	44 100	83 790
1985	44 000	83 600
1990	59 000	112 100
1995	76 000	144 400

6.18. CONSUMO DE FLUORITA EN OTROS USOS.

Se estimó el consumo de la fluorita en las áreas siguientes, como se muestra a continuación, según el consumo reportado por el Bureau of Mines de los Estados Unidos.

Industria Consumidora	Consumo de E.U.A. 1979	Consumo Mundial Estimado 1980.
Cerámica	--	20 000 T/A
Fibra de vidrio	10 300 T/A	50 000
Esmaltados	1 300	20 000
Soldadura	1 400	20 000
Cemento	--	20 000
Refinación Magnesio	1 200	10 000
Fundición	10 000	50 000
Siderúrgica no integrada.	--	100 000
T O T A L	24 200 T/A	290 000 T/A

Ya que algunos productos aumentarán de consumo y otros tienden a disminuir, se puede considerar que no habrá incrementos en el total de consumo en estos usos.

CAPITULO VIIMERCADO DE LA FLUORITA

7.1. MERCADO NACIONAL.

Con la planta de Química Fluor, S. A., establecida en Matamoros, donde participan Minera Frisco, S. A., Dupont, El Banco de Comercio, Etc., el consumo nacional es ahora muy importante. Esta planta, sola consume alrededor de 150 000 toneladas anuales (aproximadamente el 15% de la producción nacional). Conviene señalar que se trata de la planta de ácido fluorhídrico - más grande del mundo.

Entre estas empresas, la de San Luis Potosí que produce fluoruro de aluminio, el consumo interno ha subido considerablemente.

Actualmente se consume, aproximadamente el 25% de la producción total, cuando años atrás se consumía únicamente el 10%, evidentemente un incremento del 15% resulta muy importante.

7.2. PROBLEMAS DE LA PRODUCCION NACIONAL.

1. Las empresas siderúrgicas en el Norte de los Estados Unidos y el Sur de Canadá, consideran que les conviene comprar briquets de 30% de CaF_2 a los productores localizados en esas áreas, ya que eliminan el problema de inventario y de capital muerto invertido. Tener en inventario grava en esta área para poder ofrecer el mismo servicio, podría eliminar parte de la

competencia.

2. La participación de México en el mercado de Cana dá ha disminuido de 90% en 1970 a 50% en 1980. El principal problema es la cantidad de P_2O_5 en la fluorita mexicana que elimina la posibilidad de vender alcanque, en sí, es el 50% del mercado de Canadá.

3. La presencia de China en el mercado del continente americano, siempre será un problema. En primer lugar por su potencial de producción y en segundo por la incertidumbre que representa este país.

Para China aumentar las ventas de 20 000 ton/año a 100 000 ton/año significa aumentar su producción en 10%. En cambio para México este aumento sería el 50% de las ventas a los Estados Unidos. Para China aumentar su producción un 10% no significa un problema serio, para México reponer 50% de sus ventas es un problema imposible.

4. Los productores mexicanos cuentan con dos puertos en el Golfo de México. Brownsville que es caro, y Tampico que es pequeño e insuficiente. El hecho de embarcar vía Tampico aumenta los costos de embarque a los grandes lagos en un 30%. El costo de embarcar vía Brownsville cuesta 11.00 dls/ton. Esto pone a los productores mexicanos en una disposición de desventaja con los otros productores mundiales. Sudafrica embarca vía Durban a razón de 10 000 ton/día y a un costo de 4.75 - -

dils/ton. China embarca vía Shanghai a razón de 10 000 ton/tur - no y un costo adaptable a las necesidades del mercado.

5. Todos los consumidores se quejan del plan especulativo de precios que aparentemente lleva el Instituto Mexicano de la Fluorita A. C., todos se quejan de que los precios mínimos que recomienda el Instituto son impredecibles y especulativos y sugieren que los aumentos de precios se hagan conforme aumente el costo de producción.

6. Reynolds Fluospar, de Eagle Pass, Texas, dice que no puede seguir operando a los niveles de precio de ventas actuales y que prefiere comprar fluorita grado ácido para su operación de aluminio. Una gran parte de su problema es motivado por los fletes que necesita pagar de Eagle Pass a New Orleans - en donde se procesa la fluorita que concentra.

Esto trae como consecuencia que los productores de grado submetalúrgico en el área de Chihuahua no tendrán donde vender su producto y que se necesita encontrar una solución para que estos productores no tengan que suspender sus operaciones.

7. Por otra parte, uno de los riesgos más importantes que tienen que superar los productores de fluorita, es la aplicación de otras formas de presentación con materiales menos contaminantes.

7.3. MERCADO MUNDIAL.

Se cree, que a nivel mundial el mercado se estabiliza

rá, no crecerá sustancialmente a corto plazo. Para afirmar tal cuestionamiento, existen dos razones básicas. La primera es la recesión o estancamiento de la industria siderúrgica mundial. - Es un hecho que no está creciendo y no existen perspectivas inmediatas de cambio. Esto trae como consecuencia una generalizada preocupación por reducir los costos del acero.

Algunas empresas han logrado introducir métodos por medio de los cuales se reduce considerablemente el consumo de la fluorita; como consecuencia, aunque aumente la producción del acero, la eficiencia en el consumo de fluorita será mejor, - por tanto no beneficiará su mercado.

En segundo lugar, la teoría de que los fluorocarburos dañan la capa atmosférica de ozono ha provocado en los Estados Unidos la adopción de leyes eliminando ese derivado de la fluorita en la fabricación de aerosoles.

De cualquier forma, se puede afirmar que el mercado no se deteriorará, quizás no aumente de inmediato, pero a la larga su incremento está definitivamente asegurado. Las necesidades irreversibles de uranio, a nivel mundial, de terminarán - un considerable aumento de los insumos de la fluorita; la producción de aluminio, por otra parte, está aumentando y seguirá creciendo, y por supuesto aunque hasta ahora como posibilidad, - está el cemento.

Demanda Mundial.

7.4. GRADO CONCENTRADO.

Se puede esperar que la demanda mundial de fluorita - grado concentrado (ácido y cerámico) aumente en aproximadamente 300 000 toneladas de 1980 a 1985.

Todo el incremento será en el área de productos químicos. La industria de briquets mantendrá su participación de 20% del consumo total principalmente en Europa y los Estados Unidos. La industria del aluminio mantendrá su consumo actual - ya que esperan poder compensar el incremento de demanda con mayor eficiencia de uso.

MERCADO TOTAL. PROBABLE DEMANDA TOTAL DE FLUORITA. (Miles de toneladas métricas).

CONCENTRADO	1980	1985	1990
Siderúrgica	256	241	326
Aluminio	1 183	1 223	1 198
Uranio	84	84	112
Química	1 141	1 419	1 702
Otras	190	190	190
TOTAL	2 854	3 157	3 528

7.5. GRADO METALURGICO.

Las empresas siderúrgicas esperan poder disminuir el consumo por toneladas de acero del nivel actual de 3.0 Kg/ton. Siguiendo el ejemplo de la industria siderúrgica japonesa que ha logrado bajar el consumo de 4.2 Kg/ton a 1.7 en 1971.

Al mismo tiempo se puede esperar un incremento del 4% anual en la producción siderúrgica principalmente en las áreas de los países en vías de desarrollo. Europa, Estados Unidos y Japón difícilmente contribuirán a este incremento.

MERCADO TOTAL. PROBLABLE DEMANDA TOTAL DE FLUORITA. (Miles de toneladas métricas).

METALURGICO	1980	1985	1990
Siderúrgica	1 508	1 677	1 964
Otras	100	100	100
T O T A L	1 608	1 777	2 064

APENDICEDE LA PRIMERA PARTE

INSTITUTO MEXICANO DE LA FLUORITA, A. C.

Las razones más importantes que determinaron su fundación fueron:

1. Su gran número de miembros.
2. Necesidad imperiosa de realizar investigaciones de mercado.
3. Dar protección a medianos productores.
4. Unificar criterios y precios.

El instituto mexicano de la fluorita, A. C., fué fundado el 19 de diciembre de 1974 por acuerdo de los productores nacionales de fluorita, para efectuar y mantener al día, estudio e investigaciones sobre el mercado y la producción mundial de la fluorita, incluyendo proyecciones y estimaciones de dichos mercados y producción a corto, mediano y largo plazo; estudiar los problemas que se suscitan entre los productores de la fluorita del país y actuar como consultor del gobierno para sugerir modalidades respecto de la exportación de la fluorita y condiciones para otorgar permiso según su calidad y especificación.

Está integrada por una asamblea general de asociados, en la cual están representadas las secretarías del Patrimonio Nacional, Industria y Comercio, Hacienda y Crédito Público, tam --

bién la comisión de Fomento Minero, la Cámara Minera de México, - la asociación Nacional de Pequeños y Medianos Productores de - - Fluorita, A. C., la Federación Nacional de Asociaciones de Mineros en Pequeño, A. C. y los Productores de Fluorita.

La forma en que funciona el Instituto Mexicano de la - Fluorita, parte de la base de las necesidades de los productores, de establecer sistemas de precios de acuerdo con la condición y - calidad de los productos, tener información de las operaciones - productivas nacionales y los problemas de los grandes y pequeños mineros.

Para lograr lo anterior, el Instituto cuenta con oficinas en el Distrito Federal y con personal capacitado para lograr los objetivos anteriores y mantener contacto directo con cada - uno de los productores, tanto en sus oficinas como en sus minas. Esta comunicación es una fuente de datos que se procesan con resultados que sugieren variedad de acciones a tomar y que a través de juntas con el comité de trabajo e investigaciones, giras, estudios, que sea necesario desarrollar se presentan resultados - al Consejo Directivo a efecto de que la toma de decisiones se -- vea precisada por la alimentación adecuada de datos, para que -- los intereses de los productores y el del país mismo no se vean lesionados.

Los resultados obtenidos de las actividades desarrolladas por el Instituto han sido principalmente las siguientes:

1. Proporcionar a los productores de la fluorita un centro donde puedan presentar ideas y problemas, con la seguridad de que se evalúan positivamente. Esto ha motivado un sentido de solidaridad entre los productores, desarrollando un apoyo mutuo.

2. Se ha logrado establecer relaciones estrechas y muy útiles con los diversos órganos del gobierno que tienen relación con las actividades de los socios del Instituto (Secretaría del Patrimonio Nacional, de Industria y Comercio y de Hacienda y Crédito Público).

3. El ingreso de divisas por la exportación de fluorita fué en 1975 superior a los ingresos en 1974, en un 27%.

4. Se han mejorado cuantitativa y cualitativamente las operaciones de la pequeña y mediana minería.

5. Se han efectuado giras mundiales y estudios diversos de producción y exportación que permiten a los asociados evaluar su posición en el mercado mundial.

SEGUNDA PARTECAPITULO VIIIMETODOS DE FLUORACION

La mayoría de los compuestos orgánicos fluorados han sido preparados por lo que fue considerado como métodos clásicos de fluoración. Dichos métodos fueron desarrollados principalmente antes de 1950 y es de gran importancia a la industria.

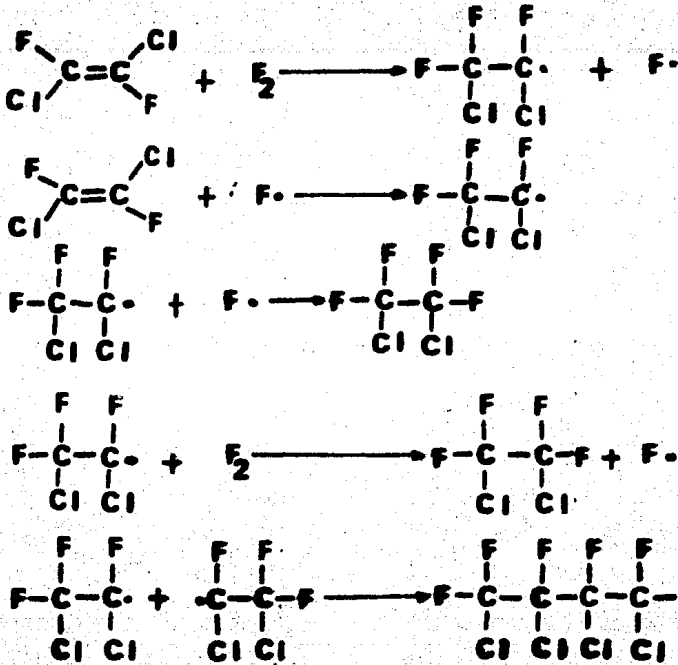
METODOS DE FLUORACION

<u>METCDO O AGENTE FLUORANTE</u>	<u>MODO DE ACCION</u>
1.- Fluor (F ₂)	Adición de F - F a C = C. - Sustitución de H y X en C - H.
2.- Fluoruro de Halógeno (ClF, ClF ₃ , BrF ₃ , IF ₅)	Adición de X - F a C = C. -- Sustitución de H y X en C - H y C - X.
3.- Fluoruro de Hidrógeno (en reacciones de adición).	Adición de H - F a C = C. Sustitución de X en C - X.

La reacción directa del fluor con compuestos orgánicos usualmente da degradaciones y fragmentaciones de los productos de reacción. El problema básico es que la energía dada, cuando enlaces H-F y C-F son formados es más grande que la energía de ruptura requerida de otros enlaces moleculares, tales como C-C, C-Cl y C-H. A menos que un medio remueva el exceso de energía, extensiva fragmentación esquelética de la molécula orgánica, ocurrirá y puede ocurrir explosivamente.

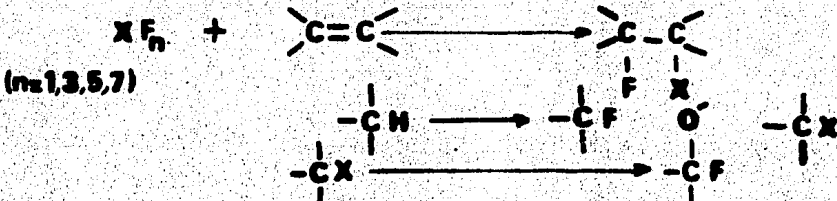
Bockemuller¹ fue el primero que controló la reacción directa del fluor con un alcano. Tuvo éxito en la sustitución de un solo fluor en Ciclo Hexano y ácido butírico. Mas recientemente, Tedder² sustituyó un átomo de fluor en N-hexano y metil propionato por fluoración del hidrocarburo líquido enfriado con nitrogeno - fluor diluido. Bockemuller adicionó también fluor a través de enlaces C = C de ácido oléico y ácido crotonico. Muy recientemente estudios remotos de Bockermuller han sido redescubiertos y extendidos hacia una variedad de alquenos, alquenos conjugados y esteroides^{3, 4}.

Miller^{5, 6} y sus colegas han delucidado el mecanismo de adición del fluor al enlace C = C de alquenos halogenados a bajas temperaturas. El calor disipado reduce reacciones laterales, Miller propuso un mecanismo general, el cual se ilustra con ejemplos específicos dados a continuación:



Estudios fundamentales por Tedder, Anson y Fredicks - sobre la reacción directa del fluor con alcanos y haluros de alquilo en la fase gas han mostrado que el fluor manifestó menos selectividad en sustitución por hidrogeno que con cloro o bromo ^{7, 8}.

8.2. FLUORUROS DE HALOGENO CON COMPUESTOS ORGANICOS.

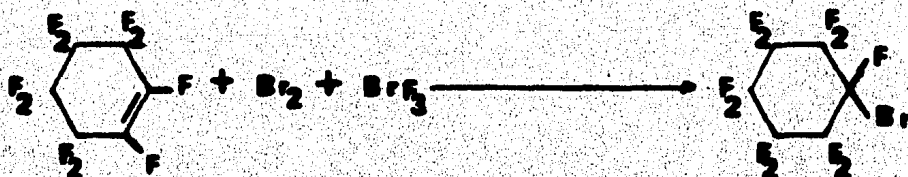
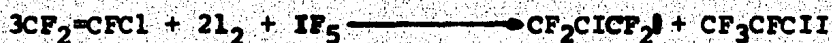


El trifluoruro de cloro y el monofluoruro de cloro son los fluoruros de halogeno más reactivos. La adición de Cl - F ocurre a ligandos insaturados incluyendo anillos aromáticos, enlaces C - H y carbón - halógeno en compuestos alifáticos.

El trifluoruro de bromo es menos reactivo que el trifluoruro de cloro, pero se adiciona a compuestos alifáticos insaturados y aril compuestos o bien causa sustitución por hidrógeno o halógeno en enlaces C - H alifáticos o arilos; o enlaces carbón - halógeno.

El pentafluoruro de iodo es el reactivo más suave de los fluoruros de halógeno. También pueden adicionarse a enlaces insaturados, así como reemplazar hidrógeno o halógeno en enlaces C - H o carbón - halógeno.

Mezclas de 1 mol de BrF_3 con 1 mol de bromo, o 1 mol de IF_5 con dos moles de iodo han mostrado ser equivalentes respectivamente a 3 moles de fluoruro de bromo o 5 moles de fluoruro de iodo.⁹ Usando el antedicho reactivo, fluoruro de bromo y fluoruro de iodo fue adicionado a enlaces C = C.

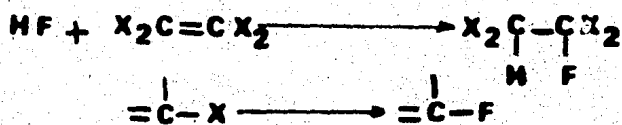


8.3. FLUORURO DE HIDROGENO COMO REACTIVO DE ADICION.

El fluoruro de hidrogeno es el reactivo más usado como agente fluorante industrial y es la base química de la industria fluorquímica^{10, 11, 12.}

con productos de haluro de alquilo, los cuales son promovidos por la actividad catalítica y la capacidad protonante del fluoruro de hidrógeno¹³.

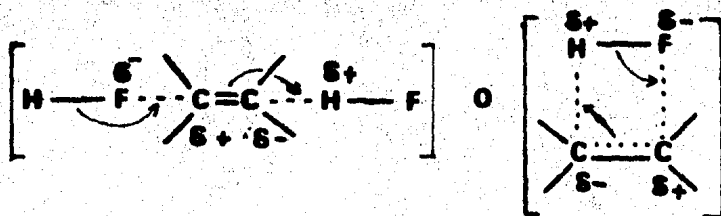
8.3.2. A ALQUENOS HALOGENADOS



La adición del fluoruro de hidrógeno a alquenos halogenados ha sido una reacción históricamente importante desde entonces ha sido usado en investigaciones dirigidas hacia síntesis de freon¹⁴ e intermediarios químicos. La facilidad con que el fluoruro de hidrogeno adiciona a un alqueno halogenado varía inversamente con el número de halógenos o pseudohalógenos sustituidos sobre el doble enlace. El grado de sustitución de halógeno dificulta la adición.

Henne y Plueddeman¹⁵ han correlacionado la dificultad de adición del fluoruro de hidrogeno a alquenos halogenados con la estructura.

Para el mecanismo de esta adición se propuso un proceso concertado donde la separación de cargas son desarrolladas en el estado de transición, la reacción podría ser termolecular o cíclico con estados de transición respectivos, los cuales son mostrados a continuación:



Muchos alquenos tri y tetra halogenados adicionan fluoruro de hidrogeno únicamente en la presencia de un catalizador.

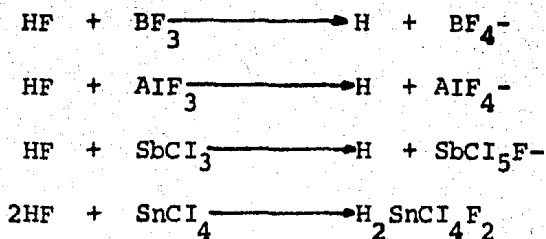
Henne y Arnold^{16, 17} propusieron que el fluoruro de hidrógeno podría ser adicionado a alquenos tri y tetra halogenados si un catalizador de BF_3 fuese usado y una apropiada temperatura fuese seleccionada.

Otros investigadores han usado catalizadores como: fluoruro de aluminio, cloruro de estaño (IV) y cloruro de antimonio (V). La adición catalizada del fluoruro de hidrogeno a alquenos halogenados tiene un significado industrial importante.

Se cree que el catalizador para la adición del fluoruro de hidrogeno a alquenos halogenados actua por abstracción de fluor al fluoruro de hidrogeno, formando un nuevo ácido. La fuerza del nuevo ácido es mayor que la del fluoruro de hidrogeno y por consiguiente, más capaz a atacar la débil base de Lewis del alqueno halogenado.

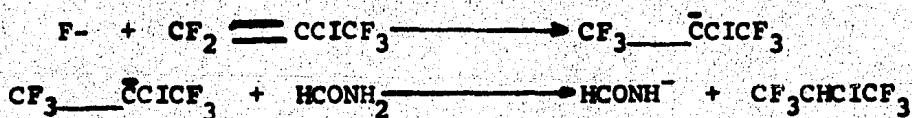
Todos los catalizadores para la adición del fluoruro de hidrogeno forman iones complejos fluorados muy estables en

fluoruro de hidrogeno anhidro.

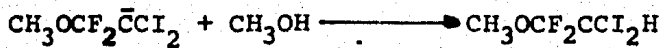
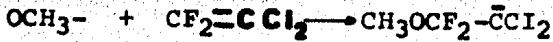


La adición del fluoruro de hidrogeno a alquenos halogenados difiere marcadamente frente a la adición de alquenos en que las reacciones laterales de polimerización y transposiciones raramente ocurre. Los fluoro alquenos difieren de los alquenos halogenados en que ellos facilmente padecen ataques nucleofilicos, particularmente en grupos difluorometileno terminal

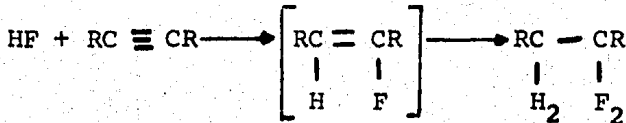
Miller, Fried y Goldwite¹⁸ han usado fluoruro de potasio en formamida al adicionar fluoruro de hidrogeno a fluoruro alquenos por un mecanismo anionico.



La adición del fluoruro de hidrogeno por ataque inicial anionico por el ion fluor es similar a las adiciones de base catalizada de alcoholes alifáticos y aromáticos, aminas y tioles a alquenos fluorados. Esta reacción clásica de fluorocolefinas es ilustrada por la adición de metanol a fluorocloroalquenos¹⁹.



8.3.3. ADICION DEL FLUORURO DE HIDROGENO A ALQUINOS

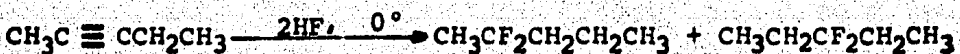


La adición del fluoruro de hidrogeno a alquinos es una reacción que ocurre rapidamente a bajas temperaturas, dando difluoruro alcanos sustituidos.

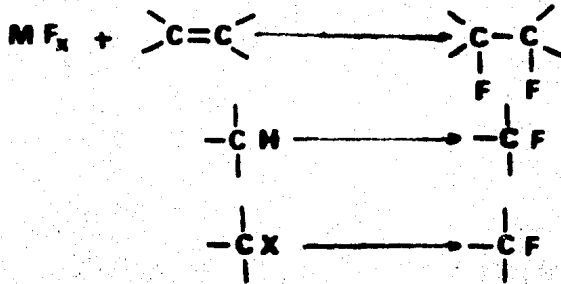


Esta adición es una reacción de fluoración de altos rendimientos, pero ahora de utilidad limitada, a causa de nuevos métodos de síntesis de difluoroalcanos. Por ejemplo el 2,2 difluoro hexano es mejor preparado desde 2-hexanona y tetrafluoruro de azufre antes que de 1-hexino y fluoruro de hidrogeno.

Aquí la adición Markownikoff es observada, exceptuando alquinos internos dan ambos isómeros posibles, por ejemplo:



E.4. FLUORACION CON FLUORUROS METALICOS CON VALENCIAS ALTAMENTE OXIDATIVAS.



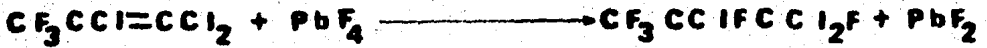
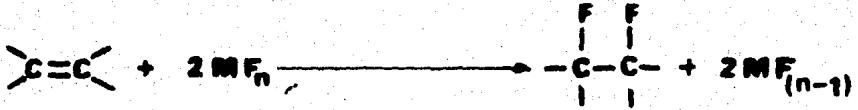
Muchos fluoruros metálicos tienen la capacidad de fluorar oxidativamente a alcanos y alquenos así como la habilidad de sustituir fluor por otros grupos apropiados como halógeno. Específicamente se discutirá la reacción del fluoruro de cobalto (III). Fluoruro de plata (II) y fluoruro de plomo (IV) con cadenas rectas, cicloalcanos, alquenos aromáticos e hidrocarburos heterocíclicos. Reactivos con poder de fluoración similar a los anteriormente mencionados son fluoruro de manganeso (III), fluoruro de cerio (IV), fluoruro de bismuto (V) y fluoruro de uranio (VI).

La importancia de la reacción de fluoración de fluoruros metálicos con alta valencia son sumariados a continuación-20.

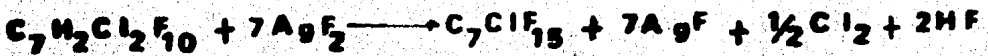
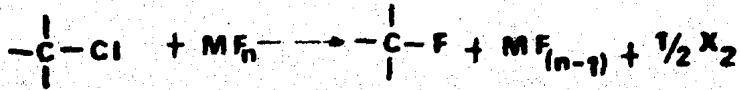
Sustitución Oxidativa de Hidrógeno.



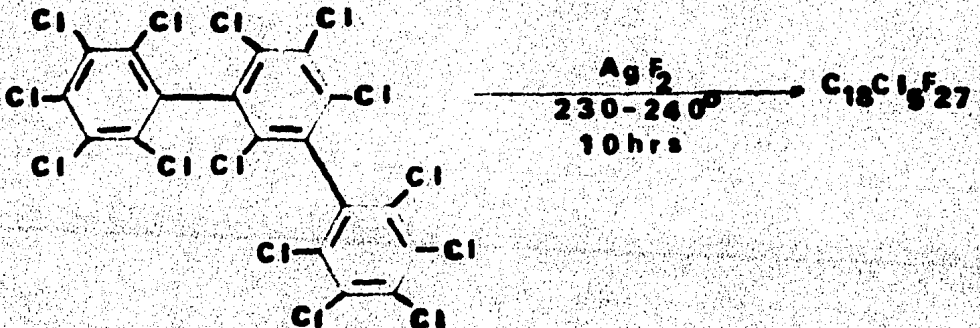
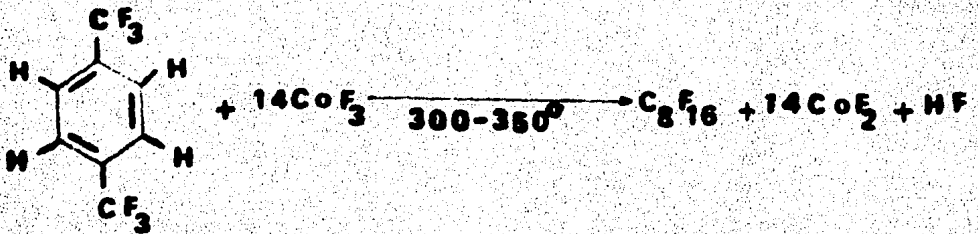
Adición Oxidativa a Enlaces Insaturados.



Sustitución de Halógeno.



La sustitución de halógeno ocurre acompañada por sustitución de hidrógeno cuando hidrocarburos aromáticos, alquenos o hidrocarburos halogenados reaccionan con fluoruros con valencias más altas que uno, la reacción fundamental puede ser esperada como se ilustra a continuación:



El fluoruro de plata (II) parece ser tan eficiente como el fluoruro de cobalto (III) para fluoración de hidrocarburos, sin embargo no ha sido usado frecuentemente, en su mayor parte porque mezclas de fluoruro de plata (I) y fluoruro de plata (II) forman un eutéctico²¹, y la regeneración del fluoruro de plata (II) frente a las mezclas de fluoruros obtenidos en la reacción de fluoración no es eficiente.

El fluoruro de manganeso (III) y el fluoruro de cerio (IV) no han sido usados como agentes fluorantes^{20, 22}, dichos reactivos son similares en capacidad fluorante al fluoruro de cobalto (III) y el fluoruro de plata (II), pudiendo ser considerados para usos con compuestos que padecen división o desproporción con estos reactivos.

El fluoruro de plomo (IV) no es usado directamente en reacciones de fluoración, pero es generado "in situ", usualmente de dióxido de plomo o tetra acetato de plomo, ejemplo:



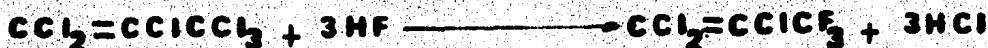
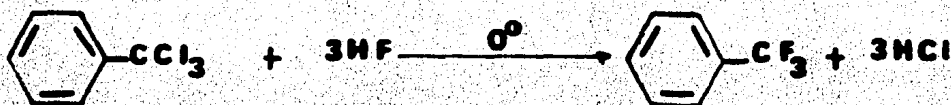
3.5 FLUORURO DE HIDROGENO Y/O FLUORURO DE ANTIMONIO EN SUSTITUCION DE HALOGENOS.

Por mucho el método más ampliamente usado de introducción de fluor en compuestos orgánicos en sustitución de fluor por halógeno. Industrialmente e históricamente, el fluoruro de hidrógeno con o sin catalizador es el reactivo más importante -

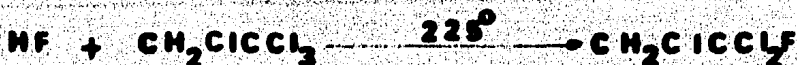
para este propósito, el fluoruro de antimonio (III) y el fluoruro de antimonio (V) son generalmente los reactivos más poderosos del fluoruro de hidrógeno, para cambio de halógeno y ha sido usado ampliamente no sólo para sustitución directa, sino también como catalizador del fluoruro de hidrogeno.

8.5.1. FLUORURO DE HIDROGENO EN SUSTITUCION NO CATALIZADA.

El fluoruro de hidrógeno es un agente fluorante suave para sustitución de halógeno por fluor, únicamente en compuestos donde los halógenos son activados por un grupo vecino - puede ocurrir la sustitución completa^{23,24} tal como:



En general el fluoruro de hidrógeno atacará a grupos trihalométilo. El grado de sustitución dependerá de los sustituyentes vecinos.

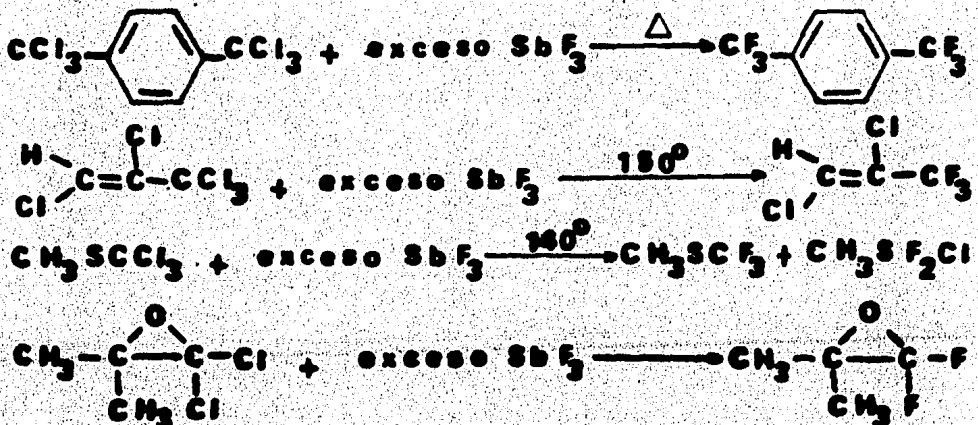


8.5.2. FLUORURO DE ANTIMONIO (III) Y ANTIMONIO (V) EN SUSTITUCIONES.

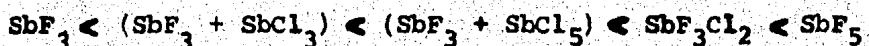
El poder de fluoración del fluoruro de antimonio varía un poco desde el relativamente suave fluoruro de antimonio (III), mezclas directas de fluoruro de antimonio (III) y cloruro de antimonio (V) al muy poderoso fluoruro de antimonio (V).

El fluoruro de antimonio (III) es escasamente más activo que el fluoruro de hidrógeno y se comporta similarmente cuando son mezclados con HF. Este es a menudo preferido a escala de laboratorio por ser un sólido y por consiguiente, más fácilmente manejable que el fluoruro de hidrógeno, pero no reacciona con dobles enlaces, mientras el fluoruro de hidrógeno - frecuentemente se adiciona.

El fluoruro de antimonio (III) es efectivo en sustitución de halógeno sobre carbón activado por un anillo aromático, un enlace C = C, u otro grupo apropiado, ejemplo:



Mezclas de fluoruro de antimonio (III) y cloruro de antimonio (V) u otros compuestos de antimonio (V) son reactivos muy útiles en el laboratorio para sustitución de halógeno. El reactivo puede ser preparado directamente o "insitu" por mezclas apropiadas, tales como: SbCl_5/HF , $\text{SbCl}_5/\text{SbCl}_3$ ó SbF_3Br_2 . El poder de fluoración del reactivo puede ser variado desde el débil SbF_3 al poderoso SbF_5 . Hudlicky²⁵ ha presentado el siguiente orden de intensidad:



El patrón de actividad para sustitución de halógeno usando mezclas de Sb (III) - Sb (V) fue primero reconocido por Henne²⁶ y esquematizado a continuación:

1.- Los halógenos activados son más fácilmente reemplazados, particularmente en -C-Cl_3 .

2.- Los grupos -CCl_3 son altamente reactivos y son convertidos en $\text{-C-Cl}_2\text{F}$, -C-ClF_2 y con dificultad a -C-F_3 .

3.- Los grupos C-Cl_2 sustituidos por dos grupos alquilo son altamente reactivos y convertidos en C-ClF y CF_2 .

4.- Los grupos -CHCl_2 reaccionan menos rápido y son convertidos a -CH-ClF y con gran dificultad a -CHF_2 .

5.- Los grupos $\text{-CH}_2\text{Cl}$ y CHCl son extremadamente difíciles al ataque y raramente dan $\text{-CH}_2\text{F}$ y CHF .

6.- La presencia de fluor sobre un carbono vecino re-

duce la reactividad de un halógeno.

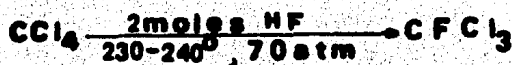
7.- El gran contenido de hidrógeno de la molécula, - ocasiona reacciones laterales y descomposición.

8.- Los alquenos frecuentemente padecen cambios alilicos.

8.5.3. FLUORURO DE HIDROGENO EN SUSTITUCIONES CATALIZADAS

Para fluoración industrial, el fluoruro de hidrógeno en la presencia de compuestos de antimonio (V) es el agente fluorante más importante. Reacciones industriales pueden ser llevadas a cabo en proceso continuo.

El proceso industrial para la producción del refrigerante freon 12 es un buen ejemplo para poder ilustrar la importancia de este método. El tetracloruro de carbono a temperaturas de 200°C reacciona muy lentamente con el fluoruro de hidrógeno y a temperaturas menores (150°C) no reacciona. A temperaturas altas la reacción ocurre²⁷.

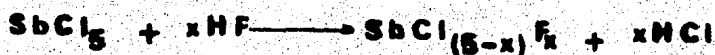


Pero en la presencia de cloruro de antimonio (V), la reacción ocurre fácilmente a 100°C y 30 - 40 atmósferas de presión, dando:

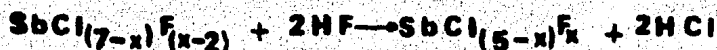


Mezclas de fluoruro de antimonio (III) y fluoruro de antimonio (V) pueden ser usados a la misma temperatura, dando difluoro dicloro metano²⁸. Para operación industrial, la fluoración catalizada del tetracloruro de carbono por fluoruro de hidrógeno puede llevarse a cabo, con un amplio intervalo de temperatura, presión y concentración, obteniéndose CFCl_3 ó CF_2Cl_2 .

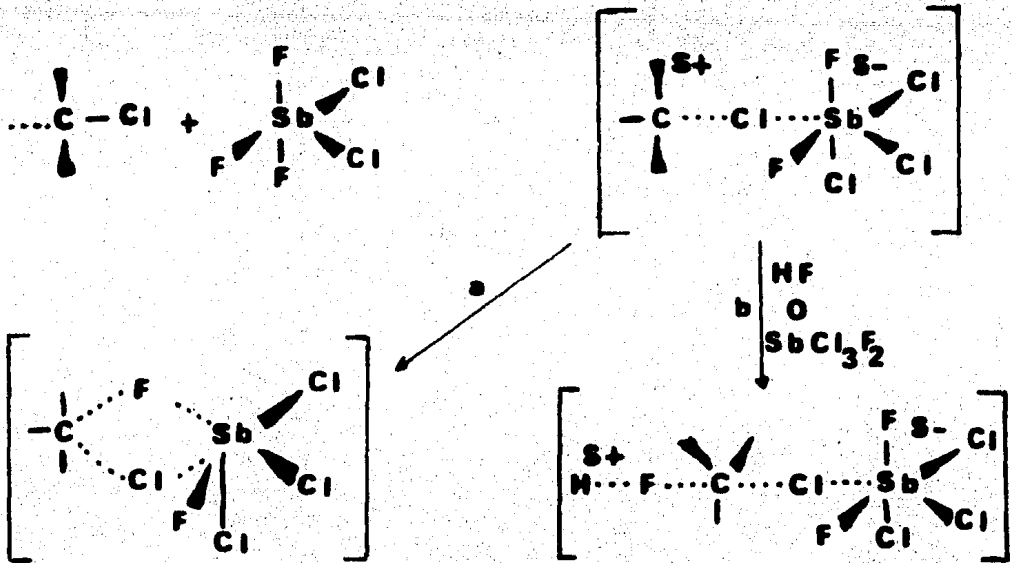
Formalmente la sustitución de antimonio (V) catalizada por fluoruro de hidrógeno, puede ser explicada como una reacción:



(x es probablemente 3)



Los compuestos de fluoruro de antimonio (V) son efectivos para fluoración general, así como un poderoso catalizador para el fluoruro de hidrógeno, esto se debe a la capacidad del antimonio del uso de orbitales "D" formando complejos de alta estabilidad. El ion complejo SbF_6^- y SbCl_6^- son conocidos y pueden formarse incipientemente en estado de transición de fluoración.



Ya sea como un estado de transición por transferencia del fluor intramolecular (trayectoria A) o si un fluoruro es transferido del fluoruro de hidrógeno (trayectoria B) o a una segunda molécula de catalizador (trayectoria B). El Sb (V) permanece como el más útil y más efectivo catalizador y el fluoruro de antimonio (V) como el agente fluorante más efectivo.

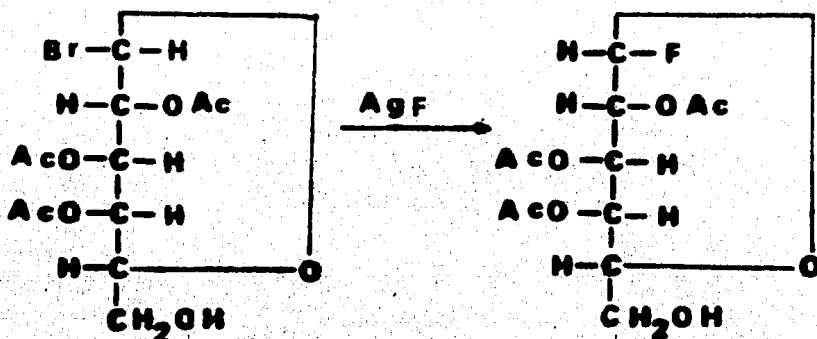
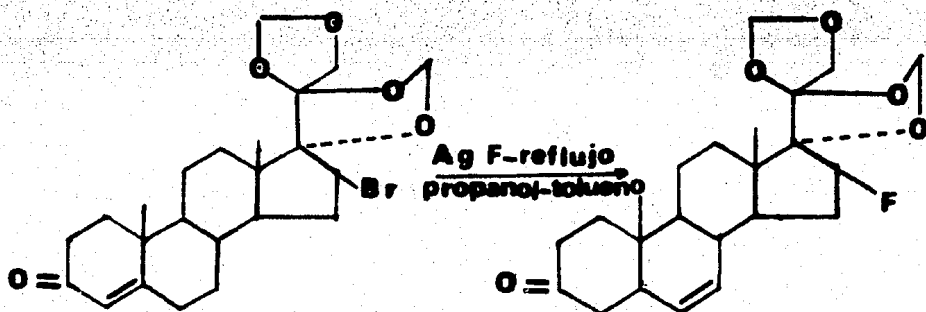
La actividad fluorante del fluoruro de hidrógeno en la presencia de una cantidad adecuada de compuestos de Sb (V) es muy similar a la de las mezclas de fluoruro Sb (III) y fluoruro de Sb (V). La diferencia son en reacciones laterales. La mezcla de fluoruros Sb (III) - Sb (V) causa frecuentemente transposición, así como productos que no son siempre los predichos. El fluoruro de hidrógeno en la presencia de compuestos de Sb (V) adicionará a enlaces C = C además de sustitución.

8.6. FLUORUROS DEL GRUPO I Y II PARA FLUORACION DE SUSTITUCION

Fluoruros del grupo I y II del cual el fluoruro de potasio es el más importante, es usado efectivamente para reemplazar uno o dos halógenos o un grupo oxigenado con fluor. El fluoruro de plata (I) y el fluoruro de mercurio (II) fueron usados para fluoraciones controladas. Ellos han sido reemplazados en la última década por fluoruro de potasio en solventes polares no acuosos. Otros fluoruros de metales alcalinos son de utilidad muy limitada (el fluoruro de sodio es poco reactivo y el fluoruro de cesio no es fácilmente disponible) y ninguno de los metales alcalinoterreos son eficaces en reemplazamientos del tipo fluoraciones.

8.6.1. FLUORURO DE PLATA (I) Y FLUORURO DE MERCURIO (II)

Muchos de los compuestos parcialmente fluorados fueron primero preparados por la reacción del fluoruro de plata (I) con un haluro apropiado, por ejemplo: fluoroformo, fluoruro de metileno, fluoruro de alilo, pentilfluoruro, octilfluoruro, 2-fluoroetilacetato y metil fluoruro acetato. Hoy el mayor valor del fluoruro de plata es para reemplazar átomos de halógenos aislados particularmente yodo y bromo, por fluor en moléculas complejas que son susceptibles a transposiciones o a reacciones laterales^{29, 30}, ejemplo:



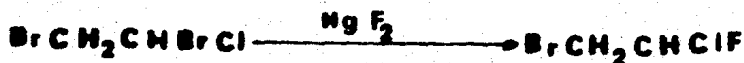
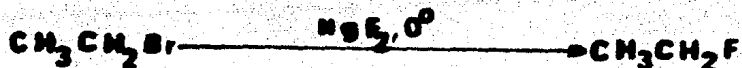
Los mayores problemas con el fluoruro de plata (I) - son:

1.- Reacción lateral de eliminación de haluro de halógenos.

2.- Formación de complejos con otros haluros de plata, dando sales dobles ($\text{AgF} + \text{Agx} \longrightarrow \text{AgF} \cdot \text{Agx}$).

El fluoruro de mercurio (II) es usualmente superior al fluoruro de plata (I), pero ha sido reemplazado por el fluoruro de potasio.

El fluoruro de mercurio (II) da reemplazamientos de átomos de halógenos aislados particularmente yodo y bromo por fluor.



Las limitaciones del fluoruro de mercurio (II) son:

1.- Desactivación por agua o sistemas que puedan producirlo (hidrocarburos o cloro carburos son los solventes preferidos).

2.- Desactivación por grupos funcionales como: alcoholes, esterés y cetonas.

B.6.2: FLUORURO DE POTASIO Y OTROS FLUORUROS DE METALES ALCALINOS.

El fluoruro de potasio es el fluoruro más útil de los metales alcalinos para la sustitución de fluor por halógeno.

El fluoruro de cesio y probablemente el fluoruro de rubidio son más activos que el fluoruro de potasio, pero son demasiado costosos para uso común. El fluoruro de litio es un agente fluorante muy pobre, y el fluoruro de sodio es ineficaz para el mayor número de fluoraciones.

El fluoruro de potasio sustituye fluor por halógeno en las siguientes clases de compuestos:

- 1.- Haluro de ácidos carboxílicos.
- 2.- Haluros aromáticos.
- 3.- Halo compuestos como: halo ester, amida, nitrilo.

- 4.- Haluros de aquil primario.
- 5.- Whalo compuestos como: W halo alcoholes, esteress y nitrilos.
- 6.- Haluros aromáticos sustituidos en posiciones orto o para por un grupo atractor de electrones, es pecialmente nitro.
- 7.- Compuestos aromáticos perclorados.

El fluoruro de potasio sin disolvente alguno, fluora-
rá las primeras dos clases de compuestos arriba mencionados. -
Fluoraciones más efectivas son llevadas a cabo a temperaturas -
bajas en la presencia de un disolvente apropiado, como se mues-
tra a continuación:

- 1.- Di y polialcoholes, especialmente glicol y deiti-
lénglicol.
- 2.- Amidas tales como: formamida, dimetilformamida, -
acetamida N-metilacetamida, N-metilpirolidina.
- 3.- Dimetilsulfóxido.
- 4.- Hidrocarburos aromáticos como: xileno y nitroben-
ceno.

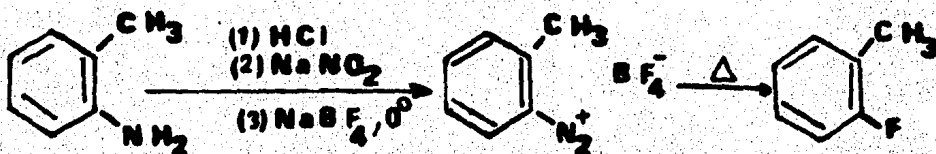
El fluoruro de potasio en disolventes polares ha sido
usado para reemplazar grupos oxigenados. Los alcoholes pueden -
ser convertidos por reacciones suaves indirectas en fluoruros, -

evitando condiciones de reacción relativamente vigorosas requeridos para la preparación directa de haluros.



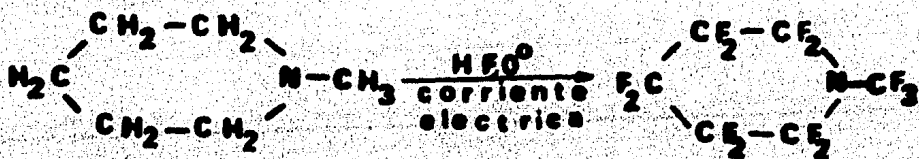
8.7. REACCION DE SCHIEMANN.

Uno o dos fluoros son introducidos en un anillo aromático por la reacción de Schiemann. Una anilina y otra amina aromática primaria es diazotizada y la sal de tetrafluoroborato de diazono es precipitada, secada y pirolizada al fluoruro aromático correspondiente:



8.8. FLUORACION ELECTROQUIMICA

La fluoración electroquímica fue desarrollada por Simons y es usada industrialmente para preparar compuestos orgánicos perfluorados y sus derivados. Un compuesto orgánico es disuelto en fluoruro de hidrógeno líquido a 0°C, dando una solución conductora la cual es pasada por corriente directa y el compuesto perfluorado es generado.



CAPITULO IXREACCION DE SCHIEMANN

Un método excelente para la introducción de fluor en el núcleo aromático, fue descrito por BALZ y Schiemann³¹ en 1927.

El método involucra dos pasos: primero la preparación y aislamiento de un fluoborato de diazonio seco y segundo la descomposición controlada de esa sal por calentamiento, dando como resultado un fluoruro aromático, nitrógeno y trifluoruro de boro.

El fenómeno que hizo posible la reacción de Schiemann es la gran estabilidad del fluoborato de diazonio seco.

El primer fluoborato de diazonio fue preparado en 1913 por Bart³², quien hizo fluoborato bencediazonio, así como p-cloro, p-nitro, p-etoxy bencediazonio fluoborato. Él notó la gran estabilidad de esos compuestos y demandó por ellos a ser usados como intermediarios en la preparación de agentes terapéuticos y tinturas.

En 1924 Wilke-Dorfurt³³ aisló dos fluoboratos de diazonio y notó que eran menos explosivos que el perclorato de diazonio.

En 1926 Funk y Binner³⁴ publicaron estudios de las sa

les de ácido fluobórico. Wilke-Dorfurt y Balz³⁵ en 1927 aislaron fluoborato de bencendiazonio y reportaron el punto de descomposición de la sal. En ese mismo año Balz y Schiemann³¹ mostraron que fluoruros aromáticos podían ser preparados por la descomposición del fluoborato de diazonio seco.

La reacción de Schiemann puede ser llevada a cabo sobre una amplia variedad de aminas, el fluor ha sido introducido en naftaleno, fenantreno, antraceno, bifenil y fluoreno por este método.

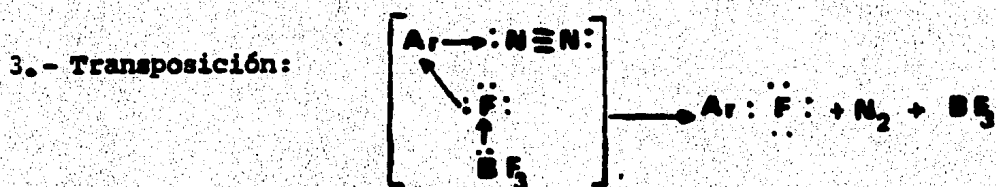
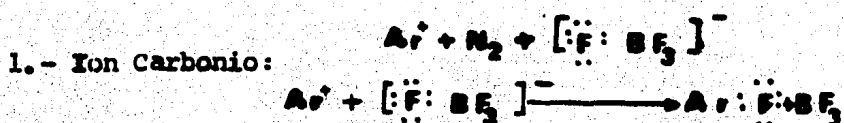
La introducción simultánea de dos átomos de fluor por el uso de un bis-diazonio fluoborato ha sido próspero en diferentes instancias, aunque los rendimientos son bajos a menos que los dos grupos diazonio estén situados sobre diferentes anillos bencénicos.

La razón de descomposición de un fluoborato de diazonio y el rendimiento de fluor son profundamente afectados por la presencia de grupos tales como: grupos nitro, alcoxi y amino, los fluoboratos de diazonio son ocasionalmente usados para introducir otros grupos por ejemplo el grupo fluoborato de diazonio puede ser reemplazado por el grupo acetoxil^{36, 37} el grupo nitro³⁸, el grupo nitrilo³⁹, y un átomo de hidrógeno^{40, 41}, el fluoborato de diazonio también puede ser usado en la preparación de un derivado aromático de arsenio⁴², mercurio^{43, 44} y cobre^{45, 46}.

9.1. MECANISMO DE LA REACCION

El mecanismo de la descomposición del fluoborato de diazonio no es conocido a ciencia cierta. Ni la razón de su estabilidad extraordinaria completamente entendida. Schiemann^{31, 47} propuso que la estabilidad de esa sal fue debida al ligando de un catión diazonio inestable con el anión fluoborato complejo.

Hay tres posibles mecanismos para la descomposición del fluoborato de diazonio, ellos son mostrados a continuación:



9.2. METODOS DE PREPARACION

Hay dos métodos generales para la preparación de fluoborato de diazonio:

1.- El procedimiento más común consiste en la diasoti

zación usual con nitrito de sodio y ácido clorhídrico, adicionando una solución acuosa fría de ácido fluobórico, ó fluoborato de sodio a la solución de diazonio, un precipitado se forma inmediatamente, el precipitado es entonces filtrado, lavado con agua fría, alcohol, dioxano o éter.

2.- Excelentes resultados son obtenidos por la diazotización en la presencia de ión fluoborato. El ácido fluobórico puede ser el único ácido presente actuando como ácido y fuente de ión fluoborato. El fluoborato de sodio y el fluoborato de amonio son usados en conjunción con un ácido como es nitrosilfluoborato. El fluoborato de diazonio es separado de la solución cuando esta es formada. El control de temperatura no es tan crítica en este procedimiento. La temperatura puede en algunos casos ascender a 30° durante la diazotización sin efectos nocivos.

Los rendimientos de fluoborato de diazonio producidos por este método son usualmente tan buenos como el método anteriormente descrito.

9.3 DESCOMPOSICION DEL FUOBORATO DE DIAZONIO.

El fluoborato de diazonio debe estar completamente seco antes de ser descompuesto. La presencia de humedad algunas veces hace la descomposición incontrolable y rendimientos marcadamente bajos. Fenol y alquitrán son formados en lugar del pro-

ducto esperado, sin embargo, fluoboratos perfectamente secos - algunas veces forman alquitrán y materiales resinosos en la descomposición.

La reactividad del trifluoruro de boro produce condensaciones y polimerizaciones y esa acción es probablemente responsable en gran medida por la formación de esos productos de alto peso molecular. La descomposición de moléculas conteniendo el grupo nitro resulta siempre con la formación de una gran cantidad de material alquitranado de naturaleza desconocida.

9.4. APARATOS PARA LA DESCOMPOSICION DEL FLUOBORATO DE DIAZONIO

Grandes cantidades de trifluoruro de boro y nitrógeno son desprendidos durante la reacción de descomposición del fluoborato de diazonio; amplios tubos son usados para todas las conexiones. El aparato está dispuesto a que esos gases puedan ser conducidos a una buena trampa dicha trampa aprisionará al trifluoruro de boro.

El trifluoruro de boro puede ser aprisionado en agua-alcalina o suspensión de fluoruro de sodio en agua; el último procedimiento es recomendado como método satisfactorio de preservación del gas para uso futuro, a medida que el fluoborato de sodio es formado⁴⁸. El aparato depende del método de descomposición escogido y de la volatibilidad del producto.

9.5. METODOS DE DESCOMPOSICION DEL FLUOBORATO DE DIAZONIO.

La pirolisis es llevada a cabo por calentamiento suave sobre la superficie del fluoborato de diazonio. Hasta cuando comienza la descomposición, la cual continua espontáneamente, - ocasionalmente la reacción llega a ser demasiado violenta y el frasco debe ser enfriado con agua o con hielo. Después de que - la mayor parte de la sal se descompuso; el frasco es calentado fuertemente para poder garantizar la descomposición completa de la sal.

El fluoborato de diazonio puede ser descompuesto por los siguientes caminos:

1.- Por suave calentamiento de la sal con una flama libre en un frasco ajustado a un sistema condensante apropiado para reunir el producto.

2.- Igual a uno. La descomposición es llevada a cabo bajo presión reducida.

3.- Por situar la sal en un frasco y llevarla por espacio de algún tiempo a una temperatura de 10-20 °C abajo de su temperatura de descomposición^{49, 50}.

4.- Por adición de la sal poco a poco a un frasco cuya temperatura esté por encima de la temperatura de descomposición de la sal^{49, 50}.

5.- Por mezclar unos cuantos gramos de la sal con tres a cuatro veces su peso de un diluyente, así como arena, sulfato de bario, fluoruro de sodio y descomponiendo la mezcla de acuerdo a uno de los métodos anteriormente descritos^{43, 51, 52.}

6.- Por suspensión de la sal en un disolvente indifere^{nte} así como éter de petróleo, tolueno, bifenil o quinolina y calentándolo^{53, 54, 55, 56.}

CAPITULO XPARTE EXPERIMENTAL

10.1. PREPARACION DE FLUOBORATOS.

Procedimiento.

La cantidad calculada de ácido fluorhídrico concentrado es llevada a un recipiente plástico y puesta en baño de hielo. La cantidad requerida de ácido bórico se añade en pequeñas porciones a intervalos de tiempo, tales que la temperatura no sobrepase la temperatura ambiente, después de que todo el ácido bórico ha sido añadido, se retira del baño y la solución se deja reposar por un período de cinco a seis horas para permitir que la reacción proceda con la formación de una máxima cantidad de ácido fluobórico. El recipiente conteniendo la solución de ácido fluobórico es colocada nuevamente en baño de hielo y una solución de hidróxido es adicionada lentamente, con agitación hasta que una porción testigo de una reacción alcalina con anaranjado de metilo en ausencia de hidróxido. La solución es mantenida en baño de hielo hasta que los cristales de fluoborato son asentados.

La masa cristalina es entonces separada del licor madre por filtración y el producto es lavado cuidadosamente con agua destilada fría, alcohol etílico y éter, luego de los lava-

dos se procede a secar la sal.

Los fluoroboratos pueden ser preparados además del procedimiento anteriormente descrito, por la adición de ácido bórico al ácido clorhídrico concentrado. A dicha mezcla se le añade entonces, fluoruros con agitación y enfriamiento⁵⁷. Al término de los cuales la solución se reposa, filtrándola a continuación.

10.2. PREPARACION DE SOLUCIONES.

10.2.1. SOLUCION NORMAL DE ACIDO CLORHIDRICO

Una solución normal de ácido clorhídrico contiene - 36.46 gramos de ácido clorhídrico. Al principio se calcula que volumen de ácido contiene tal cantidad. El ácido clorhídrico - tiene una densidad de 1.18 g/cm^3 , la cual contiene 38% de pureza de lo anterior se procede a plantear dicha proporción:

100 g solución de HCl contiene 38 g de HCl.

x g solución de HCl contiene 36.46 g de HCl

$$x = \frac{100 \times 36.46}{38} = 95.95$$

Para encontrar el volumen del ácido. A partir de su - cantidad en peso, la cantidad calculada se debe dividir por la densidad del ácido (1.18 g/cm^3). De este modo:

$$v = \frac{95.95}{1.18} = 81.3 \text{ ml.}$$

Es conveniente preparar la solución de manera que su concentración sea ligeramente superior a la deseada y para ello se medirá cerca de 90 ml, de ácido concentrado con una pipeta graduada, los cuales se ponen en un matraz volumétrico de un litro, que contenga agua hasta la mitad de su volumen. Se mezcla la solución y se completa con agua hasta el aforo. En esta forma se ha obtenido una solución cuya normalidad es la aproximada a uno y requiere ser titulada para conocer su normalidad exacta.

Titulación de la Solución de Acido Clorhídrico.

El $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ se utilizó para la titulación de la solución de ácido clorhídrico según la siguiente reacción que es cuantitativa.



Debido a que el borax no es higroscopico, permite conservar indefinidamente en el desecador sin aumento de peso y además las pesadas pueden hacerse sin peligro de que absorban humedad.

Si no se dispone de borax Q.P. se puede purificar por recristalización en agua tibia. Los cristales obtenidos se filtran por succión y se lavan primero con alcohol y después con éter, disolventes que se dejan evaporar espontáneamente al aire, preservando el producto, del ambiente, una vez seco, se pone dentro del desecador en un pesafiltro.

Con el borax Q.P. se procede a la titulación de la solución de ácido clorhídrico en la siguiente forma: se pesa una porción con exactitud y se disuelve en agua aforándola después en un matraz volumétrico, se toman alicuotas de la susodicha porción, se agregan unas gotas de rojo de metilo como indicador; se titula el ácido clorhídrico cuya normalidad se desea conocer. La solución de borax con el indicador adquiere un color amarillo, el cual al final de la neutralización vira a rosa.

El peso equivalente del tetraborato de sodio es la mitad de su peso molecular.

$$\frac{380.14 + 190.7}{2}$$

El miliequivalente es 0.1907, o sea la cantidad de tetraborato de sodio que corresponde a un mililitro de solución normal.

Se pesaron 18.8 g de tetraborato de sodio Q.P., se disolvió en agua y el volumen se llevo a un matraz volumétrico de 100 ml.

La normalidad de esta solución se calcula como sigue-

$$100 \dots \dots \dots 18.8$$

$$1000 \dots \dots \dots X$$

$$X = 188$$

Como el peso equivalente del tetraborato de sodio es 190.7 tenemos:

190.7.....IN

188Nx

$$N_x = 0.9854164$$

Que es la normalidad de la solución de tetraborato, -
de la solución anterior se tomaron alicuotas de 25 ml., y el -
promedio de solución ácida usada fue de 22.5 ml., la solución -
de tetraborato, de acuerdo con lo dicho antes es 0.9854164 N, -
luego la normalidad de la solución ácida se calcula aplicando -
la fórmula general.

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$0.9854164 \text{ N} \times 25 = N_2 \times 22.5$$

$$N_2 = \frac{0.9854164 \times 25}{22.5}$$

$$N_2 = 1.0949635$$

10.22 SOLUCION NORMAL DE SOSA

La solución de hidroxido de sodio no se puede prepa--
rar exactamente una cantidad de el, debido a que siempre contie
ne cantidades apreciables de impurezas, considerandose entre -
ellas la humedad; este hidroxido es muy higroscopico, y tiene -
también la tendencia a fijar el CO_2 del aire para dar carbonato.
Para preparar la solución se procede a pesar rápidamente y sin-
mucha exactitud la cantidad correspondiente al volúmen y norma-
lidad de solución que se desea preparar.

Para preparar un litro de solución normal se debe to-

mar 40 gramos de NaOH, pero la sosa caustica contiene Na_2CO_3 , - razón por la cual se debe tomar una cantidad algo mayor, unos - 50 gramos. Al terminar la pesada, el Hidroxido se disuelve con- agua destilada aforándola a un litro con la ayuda de un matraz- volumétrico.

Titulación de la Solución de Sosa.

El método más comodo para titular las soluciones de - hidróxido de sodio, es el que utiliza una solución valorada de - ácido clorhídrico, para ello se miden con pipeta o con bureta, - volúmenes de 25 ml. de la solución alcalina, y se ponen en ma- traces erlenmeyer. Cada porción se diluye con agua destilada, y se titula con la solución valorada de ácido, puesta en una bure- ta, empleándose el anaranjado de metilo como indicador.

La normalidad de la solución alcalina se calcula me- diante la fórmula conocida.

$$N_1 \times V_1 = N_x \times V_2$$

En la que N_1 y V_1 representan la normalidad y el vo- lúmen respectivamente de la solución de ácido clorhídrico N_x es la normalidad buscada de la solución de Na OH y V_2 es el volú- men de esta solución empleado en la titulación, en nuestro ejem- plo para neutralizar 25 ml de NaOH se emplearon 28.9 ml. de HCl 1.0949635 N. la normalidad de aquella será:

$$28.9 \times 1.0949635 \text{ N} = N_x \times 25$$

$$Nx = \frac{28.9 \times 1.0949635}{25}$$

$$Nx = 1.265778$$

10.2.3. SOLUCION NORMAL DE ACIDO SULFURICO

La preparación de una solución normal de ácido sulfúrico es análoga a la descrita anteriormente para el ácido clorhídrico.

Una solución normal de ácido sulfúrico contiene 49 gramos de ácido sulfúrico. Como es sabido el ácido sulfúrico tiene una densidad de 1.84 g/cm^3 conteniendo un 98% de pureza. Con los datos descritos arriba se procede a calcular el volumen necesario del mismo.

100 g solución de H_2SO_4 contiene 98 gramos H_2SO_4
 x g de H_2SO_4 contendrá 49g H_2SO_4

$$x = \frac{100 \times 49}{98} = 50$$

Dividiendo este resultado entre la densidad del ácido se obtiene de esta forma el volumen:

$$V = \frac{50}{1.84} = 27.2 \text{ ml.}$$

Como se mencionó con anterioridad es conveniente preparar la solución a manera que su concentración sea ligeramente superior a la deseada y esto se logra midiendo aproximadamente 30 ml., de ácido sulfúrico concentrado con una pipeta graduada, y se vierte paulatinamente el ácido sobre un matraz volumétrico

el cual contiene agua, se agita, después de que todo el ácido - ha sido vertido se procede aforar el recipiente con agua destilada; dicha solución se procede a titularla con el objeto de co nocer su concentración.

Titulación de la Solución de Acido Sulfúrico.

Debido a que contamos con una solución valorada de so sa, se procede a titular por medio de esta, a la solución de - ácido sulfúrico. Para ello se miden volúmenes de 25 mililitros - con la ayuda de una pipeta volumétrica de solución de ácido sul - fúrico y se colocan en sendos recipientes, se diluye con agua y se titula con solución valorada de sosa, puesta en una bureta - empleandose como indicador al naranja de metilo.

La normalidad de la solución de ácido sulfúrico se - calcula mediante la fórmula general:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

En la titulación de ácido sulfúrico, para neutralizar 25 mililitros del mismo, se emplearon 22.2 mililitros de sosa - de normalidad 1.265778; la normalidad del ácido se calcula a - continuación:

$$22.2 \times 1.265778 \text{ N} = N_x \times 25$$

$$N_x = \frac{22.2 \times 1.265778}{25}$$

$$N = 1.1221436$$

10.2.4. SOLUCIÓN DE CLORURO DE BARIO.

Para preparar una solución de cloruro de bario al diez por ciento se logra pesando diez gramos de BaCl_2 la cual se disuelve en agua destilada y aforandola a continuación en un matraz volumétrico de cien mililitros.

10.3. ANALISIS DE MATERIA PRIMA.

10.3.1. HIDROXIDO DE POTASIO.

Una porción pesada exactamente es puesta en un recipiente pequeño, (matraz erlenmeyer) y disuelto en 50 mililitros de agua, se añade después unas gotas de anaranjado de metilo y se titula con solución normal de ácido sulfúrico hasta que el color amarillo de la solución cambie a rojo claro. El número de mililitros gastados es multiplicado por el factor normal para KOH y el resultado es la cantidad de KOH puro en la muestra.

Cálculos.

Peso muestra = 1.6075 g.

ml. gastados = 24.7

Normalidad H_2SO_4 = 1.1221436

Factor KOH = 0.05611 g.

$$\% \text{ Pureza} = \frac{(\text{Factor KOH}) (\text{ml. gastados}) (N \text{ H}_2\text{SO}_4)}{\text{Peso Muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ Pureza} = \frac{(0.05611) (24.7) (1.1221436)}{1.6075} \times 100$$

% Pureza = 96.74

10.3.2. HIDROXIDO DE SODIO

Este es estimado de la misma forma como fue descrita-
para el hidróxido de potasio aquí el factor normal para la sosa
es 0.04001 g.

Cálculos.

Peso muestra = 1.202

ml. gastados = 26.1

N H_2SO_4 = 1.1221436

Factor NaOH = 0.04001

% pureza = $\frac{(\text{Factor NaOH}) (\text{ml. gastados}) N H_2SO_4}{\text{Peso Muestra}} \times 100$

Peso Muestra

% pureza = $\frac{(0.04001) (26.1) (1.1221436) \times 100}{1.202}$

% pureza = 97.48

10.3.3. ACIDO BORICO

Este ácido es estimado por neutralización con sosa en
la presencia de una gran cantidad de glicerina o manitol, se di-
suelve cierta cantidad de ácido bórico en 50 mililitros de agua.
A dicha solución se añade un volúmen igual de glicerina o mani-
tol. se adiciona a continuación unas gotas de fenoftaleína y se
titula con hidróxido de sodio hasta la aparición del color rosa.

Los mililitros gastados en dicha titulación son resta-
dos de lo que se gasta en una titulación testigo de glicerina -
con sosa.

Por cada mililitro de sosa normal gastado en el transcurso de la titulación equivale a 0.06192 gramos de H_3BO_3

Cálculos.

ml. gastado = 52.2

ml. testigo = .5

N NaOH = 0.125778

Peso muestra = 0.4570

ml. gastados reales = ml. gastados ml. testigo

ml. Reales = 52.2 - 0.5

ml. Reales = 51.7

% Pureza = $\frac{(\text{Factor } H_3BO_3) (\text{ml Reales}) (N \text{ NaOH}) \times 100}{\text{Peso Muestra}}$

Peso Muestra

% Pureza = $\frac{(0.06192) (51.7) (0.125778) \times 100}{0.4570}$

% Pureza = 88.1

10.3.4. ACIDO FLUORHIDRICO.

Para la determinación de la pureza del ácido fluorhídrico se efectúa tomando un volumen determinado del mismo y se coloca en un recipiente plástico agregando sosa en exceso, para después titular con ácido clorhídrico determinando así el exceso empleando como indicador la fenoftaleina. Cada centímetro cúbico de la disolución normal de sosa equivale a 0.02 gramos de ácido fluorhídrico.

Debido a que en la preparación industrial del ácido -

fluorhídrico es a partir del fluorita y ácido sulfurico es de esperarse que se encuentre contaminado por iones sulfato, por lo que se procede a determinar al mismo, mediante una solución de cloruro de bario al 10%.

La solución conteniendo trazas de ion sulfato se procede a calentar hasta ebullición y se precipita por adición de un ligero exceso de cloruro de bario el cual es agregada gota a gota con constante agitación. Se digiere el precipitado a una temperatura cercana al de ebullición, para que dicho precipitado envejezca y se purifique.

Una vez digeridas las muestras se procede a filtrar la solución en caliente, con la ayuda de un papel filtro de cenizas conocidas.

Se lava el precipitado con agua caliente hasta que las aguas del lavado estén exentas de iones cloruros. Se procede a preparar los crisoles una vez teniendo a los crisoles previamente tarados la muestra se calcina, como se indica a continuación:

El papel que contiene el sulfato de bario se deseca, se carboniza a baja temperatura y luego se quema el carbón con un buen acceso de aire en el crisol, para después someterlo a la acción de la mufla.

En la determinación de pureza de ácido fluorhídrico se tomaron muestras de 5 ml y se agrego sosa en exceso (125 ml)

titulandola con ácido clorhídrico para después cuantear el sulfato en forma de sulfato de bario.

Cálculos.

Volúmen muestra 5 ml.

Densidad HF = 0.988

m = 0.988 x 5 = 4.94

ml NaOH = 125

N NaOH = 1.1265778

ml gastados HCl = 4.2

NHCl = 1.0949635

Factor de HCl = 0.02

$$\% \text{ Pureza} = \frac{[(\text{ml NaOH} \times \text{NaOH}) - (\text{ml HCl}) \times \text{NHCl}]}{\text{Peso Muestra}} \times 0.02 \times 100$$

$$\% \text{ Pureza} = \frac{[(125 \times 1.265778) - (4.2 \times 1.0949635)] \times 0.02 \times 100}{4.94}$$

% Pureza = 62.19571

$$gSO_4 = gBaSO_4 \times \frac{SO_4}{BaSO_4}$$

$$gSO_4 = 0.4315 \times \frac{SO_4}{BaSO_4}$$

$$gSO_4 = 0.4315 \times \frac{96.064}{233.404} = 0.1.7759599$$

$$gSO_4 = 0.17759599 \times \frac{(500 \text{ Dilución})}{50 \text{ Muestra}} = 1.7759599$$

$$H_2SO_4 \text{ ----- } SO_4$$

X ----- 1.7759599

98 ----- 96

x = 1.812959 gramos de ácido sulfúrico.

H₂SO₄ ----- 2 NaOH

98 ----- 80

1.812959 ----- y

y = 1.4799665 gramos de sosa.

1.2657778 N ----- 1000 ml ----- 50.631112 g NaOH

W ----- 1.4799665 g NaOH

W = 29.230377 ml.

$$\% \text{ Pureza} = \frac{(\text{ml. NaOH} \times \text{N NaOH}) - (\text{ml HCl} \times \text{NHCl} + \text{ml NaOH} \times \text{NaOH})}{\text{Peso Muestra}} \times 0.02 \times 100$$

$$\% \text{ Pureza} = \frac{(125 \times 1.265778) - (4.2 \times 1.0949635 + 29.230377 \times 1.265778) \times 0.02 \times 100}{4.94}$$

% Pureza = 47.2162

10.3.5. ACIDO CLORHIDRICO.

Cerca de cinco mililitros son introducidos en un matraz erlenmeyer 25 mililitros de agua son nuevamente añadidos, - seguido por dos gotas de naranja de metilo como indicador y la solución es cuidadosamente titulada con sosa normal hasta que el colorrojizo de la solución es cambiado a amarillo.

Cálculos.

$$M = V \times N$$

$$m = 5 \times 1.18 = 5.9$$

$$\text{ml.} = \text{gastados} = 48$$

$$N \text{ NaOH} = 1.25778$$

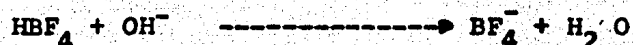
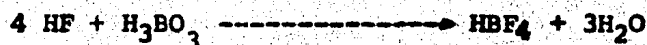
$$\text{Factor HCl} = 0.03647$$

$$\% \text{ Pureza} = \frac{(\text{Factor HCl}) (\text{ml. gastado}) (N \text{ NaOH})}{m} \times 100$$

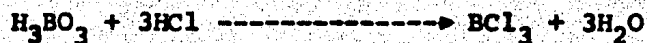
$$\% \text{ Pureza} = \frac{(0.03647) (48) (1.25778)}{5.9} \times 100$$

$$\% \text{ Pureza HCl} = 37.31$$

10.4 REACCIONES EN LA PREPARACION DE TETRAFLUOBORATOS.



O bien



10.5. ANALISIS DE PRODUCTO TERMINADO.

Tetrafluoroborato de Potasio (KBF_4)

Para comprobar que se obtuvo la sal se procede a analizar el producto que obtuvimos como tal, por lo cual a nuestra muestra se determina el tanto por ciento de potasio, fluor y boro y de esta manera podemos asegurarnos si corresponde a la fórmula.

10.51 DETERMINACION DE POTASIO

Para la determinación de potasio, se preparó un estándar de potasio la cual contenía 1000 ppm., esto se logro pesando 1.9068 gramos de cloruro de potasio, se disolvio en agua - aforandolo posteriormente a un litro. De esta solución se tomo una alicuota de 10 mililitros y se aforo a 100 mililitros, con lo cual tenemos una solución conteniendo 100 ppm. De esta se tomaron alicuotas de 25, 20, 15, 10 y 5 mililitros los cuales se aforaron a 100 mililitros con lo que se tuvieron soluciones con una concentración de 25, 20, 15, 10 y 5 ppm., respectivamente. - Una vez obtenidas dichas concentraciones como curva patron se procedio a tomar lecturas en el espectrofotometro (flamometro), a 590 mnc, calibrando el cero con agua destilada y el 100 con la mas concentrada (25 ppm.).

<u>Concentración</u>	<u>Lecturas</u>
25 ppm	100
20 ppm	82.5
15 ppm	63.5
10 ppm	45.
5 ppm.	23

Para nuestro problema (KBF_4) se procedió de la siguiente forma: secamos el producto, luego se peso un gramo del mismo y se disolvió en agua, esta solución se hizo pasar por -

una resina ya que los iones sulfatos interfieren en dicha deter
minación, después de lo cual se aforo a un litro de esta, se to
 maron 5 mililitros y se aforo a 100 mililitros, procediendose a
 tomar a continuación la lectura siendo esta de:

Concentración	Lectura
Xppm (dilución 5-100 ml)	64.5

Con estos datos se procedió a trazar una gráfica de -
 lecturas vs concentración (ppm).

Obteniendo de la gráfica una concentración de 15.5 -
 ppm. tomando en cuenta la dilución tenemos:

$$15.5 \times 20 = 310 \text{ ppm.}$$

$$310 \text{ ppm} = \frac{310 \text{ mg}}{1\text{T}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000\text{mg litro}} = .31 \text{ g}$$

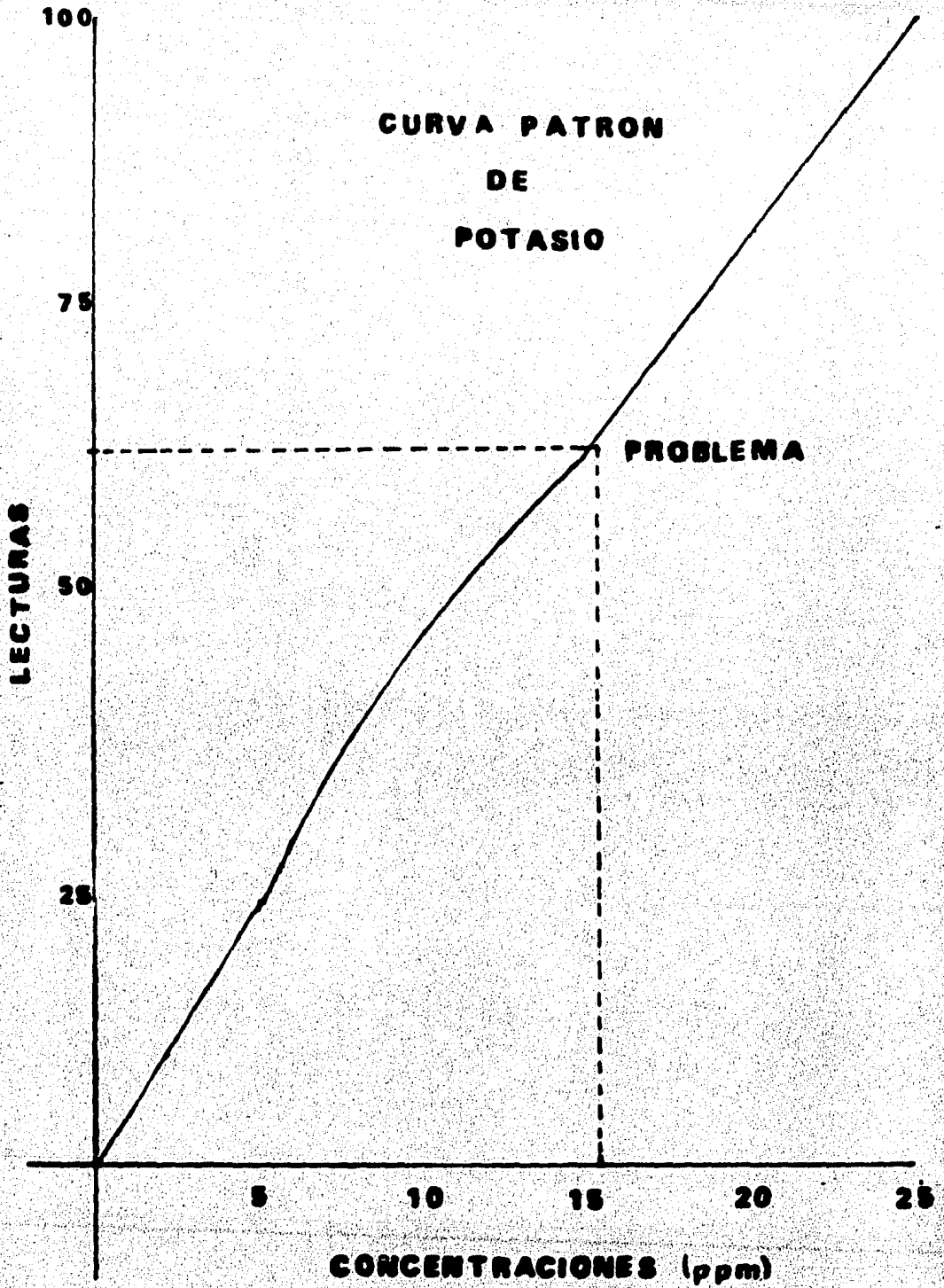
% de Potasio en la muestra

(KBP₄)

Se peso 1 gramo del problema, se obtuvo una concentra
 ción de 310 ppm.

$$\% K = \frac{.31 \text{ g}}{1 \text{ g}} \times 100$$

$$\% K = 31$$



10.5.2. DETERMINACION DE FLUOR (KBF_4)

El problema (KBF_4) se peso aproximadamente 0.5715 gramos los cuales se disolvieron en una pequeña cantidad de agua - se transfiere a un matraz usando estrictamente el agua necesaria, se agrega cuarzo finamente molido y ácido sulfúrico concentrado, resbalando por las paredes del matraz, y se procede a la destilación por arrastre de vapor, teniendo abierta la llave - hasta que la temperatura en el matraz oscile alrededor de 150°C .

En el recipiente colector del destilado se agrega - unos 20 mililitros de agua con una gota de fenoftealeina y 5 gotas de hidróxido de sodio 0.1N para ir neutralizando el destilado, de suerte que siempre este alcalino a la fenoftealeina con - el fin de evitar cualquier pérdida de ácido o bien que el matraz colector se ataque, por otro lado una destilación rinde - una solución excenta de todos los aniones y cationes que puedan interferir.

Una vez obtenido el destilado, que contiene la totalidad del fluor, se pasa el destilado a un matraz aforado de 1 litro, se completa con agua destilada mezclandolo perfectamente. - De esta solución se tomo una alicuota de 5 mililitros y se aforo a 100 ml., de esta nueva solución se tomo una alicuota de 10 mililitros la cual se paso a un matraz volumétrico de 100 ml. - A este matraz se le agregan 5 mililitros de rojo de alizarina - medidos exactamente con una pipeta volumétrica y 5 mililitros -

de cloruro de zirconio. Se afora el matraz al trazo, se agita perfectamente y se deja reposar por espacio de una hora. Antes de medirlo en un espectrofotometro a 525 mnc ajustando el cero con la mas concentrada (2.5 pp. de fluoruro de sodio) con la misma cantidad de reactivos y el 100 con los reactivos solos.

Para la preparaci3n de una curva de calibraci3n se pesa 2.21 gramos de NaF q.p. que contiene un gramo de fluor, se disuelve y se afora a un litro. Esta soluci3n contiene 1000 ppm., de esta se tomo una alicuota de 10 mililitros y se aforo a 100-ml. con lo cual se tuvo a esta con una concentraci3n de 100 ppm. De esta nueva soluci3n se tomaron alicuotas de 25, 20, 15, 10 y 5 mililitros y se aforaron a 100 mililitros obteniendose soluciones con concentraciones de 25, 20, 15, 10 y 5 ppm., respectivamente. A cada uno de los matraces se le tomo una alicuota de 10 ml y se llevaron a matraces volum3tricos de 100 mililitros a cada matraz se le agregan 5 ml, de rojo de alizarina y 5 ml. de cloruro de zirconio, se aforan los matraces y se agitan perfectamente para homogenizarlos se reposa de 1-2 horas antes de efectuar las lecturas en un espectrofotometro. Dichas soluciones tienen una concentraci3n equivalente a 2.5, 2.0, 1.5, 1.0 y 0.5 ppm de fluor.

Concentraci3n

Lecturas

2.5 ppm

0

2.0 ppm	20
1.5 ppm	40
1.0 ppm	58
0.5 ppm	79
Problema	31

Con estos datos se procedió a trazar una gráfica de -
concentraciones (ppm) vs lecturas.

Obteniendo de la gráfica una concentración de 1.725 -
ppm.

Tomando en cuenta las diluciones tenemos:

$$1.725 \times 20 \times 10 = 345 \text{ ppm.}$$

Se pesaron 0.5715 gramos del problema por lo que se -
hace la siguiente proporción.

$$0.5715 \text{ g} \text{ ----- } 345 \text{ ppm.}$$

$$1 \text{ g} \text{ ----- } X$$

$$X = \frac{345}{0.5715}$$

$$X = 603.6 \text{ ppm.}$$

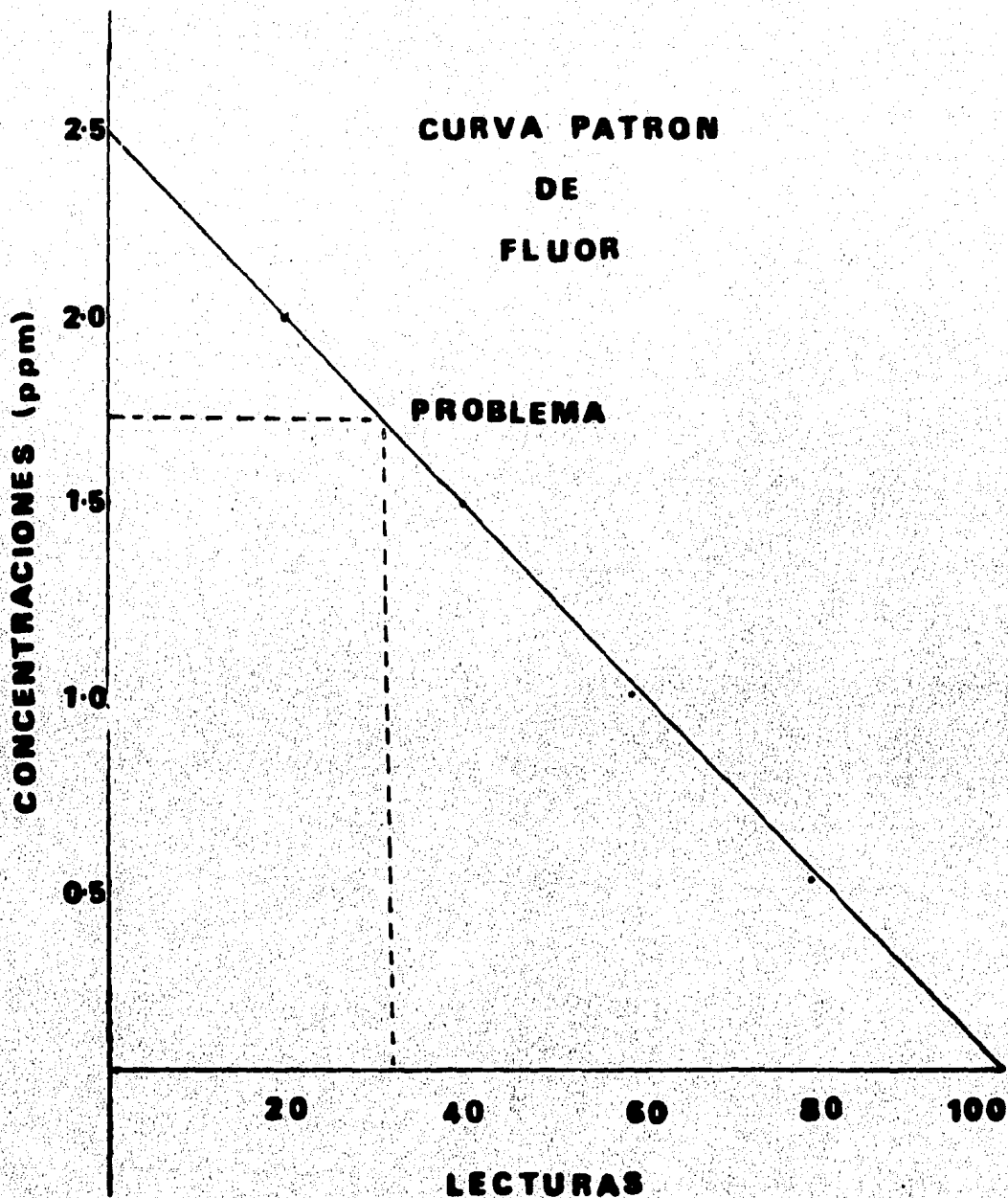
Esto significa que en 1 gramo de nuestro problema -
(KBF₄) tenemos 603.6 ppm de fluor:

$$603.6 \text{ ppm} = \frac{603.6 \text{ mg}}{\text{litro}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = \frac{0.6036 \text{ g}}{\text{litro}}$$

% de fluor en la muestra

(KBF₄)

**CURVA PATRON
DE
FLUOR**



En un 1 gramo de problema tenemos:

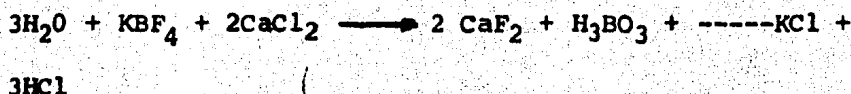
Una concentración de 603.6 ppm

$$\% F = \frac{0.6036 \text{ g}}{1 \text{ g}} \times 100$$

$$\% F = 60.36$$

10.5.3. DETERMINACION DE BORO KBF₄

Los fluoboratos pueden ser hidrolizados por el cloruro de calcio como se muestra en la reacción:



Después de la filtración de la mezcla de reacción. El ácido bórico puede ser titulado por el método estandar de Borato manitol.

Se coloca la solución filtrada en un matraz de 250 ml. conteniendo 5 gotas de indicador rojo de metilo, adicionando ácido sulfúrico al 10% o hidróxido de sodio al 10% hasta que la solución sea ligeramente ácida. Se calienta la solución por espacio de 3-5 minutos para expulsar el dióxido de carbono. Se enfría a temperatura ambiente y se titula el exceso de ácido con hidróxido de sodio normal hasta el punto final del rojo de metilo. Se adiciona 5 gotas de fenoftaleina como indicador y se añade 1 gramo de manitol por cada 10 mililitros de solución y se titula hasta el punto final de la fenoftaleina.

El volúmen del titulante usado desde el rojo de metilo a el punto final de la fenoftaleina es sumariada para computar la cantidad de H_3BO_3 presente en la muestra.

Cálculos.

$$m = 5 \text{ g } KBF_4$$

$$\text{ml NaOH} = 32$$

$$N \text{ NaOH} = 1.265778$$

$$\text{Factor } H_3BO_3 = 0.06192$$

$$gH_3BO_3 = (\text{Factor } H_3BO_3) (\text{ml NaOH}) (N\text{NaOH})$$

$$gH_3BO_3 = (0.06192) (32) (1.265778)$$

$$gH_3BO_3 = 2.5080632$$

$$gB = gH_3BO_3 \times \frac{B}{H_3BO_3}$$

$$gB = 2.5080632 \times \frac{10.811}{61.83311}$$

$$gB = 2.5080632 \times 0.1748416$$

$$gB = 0.43851378$$

Debido a que se peso 5 gramos de KBF_4 tenemos:

$$5 \text{ -----} 100\%$$

$$0.43851378 - x$$

$$x = 8.7\% \text{ de B}$$

Por lo que tenemos en el análisis de KBF_4

	Teórico	Calculado
K	31%	31%
F	60.4	60.36
B	8.6	8.7

De lo que se deduce que nuestra sal efectivamente corresponde a la fórmula de KBF_4 .

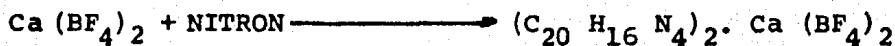
Para el análisis de NaBF_4 y $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ se siguió el mismo procedimiento efectuando para el análisis de KBF_4 y resultados similares se obtuvieron.

10.6. ANALISIS DE PUREZA DE TETRAFLUOBORATO



Procedimiento.

Se pesa cierta cantidad de tetrafluoroborato y se deposita en un recipiente, disolviéndola con agua destilada y se adiciona un exceso de solución fría de acetato de nitron (se prepara por disolución de 3.75 gramos de nitron en 25 mililitros de ácido acético al 5%) se deja reposar la solución aproximadamente de 10-20 horas, se separa el precipitado por centrifugación o filtración y se lava con solución saturada de nitron-fluoroborato frío, se seca la sal a 105-110°C y se pesa como $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{KBF}_4$, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{NaBF}_4$ y $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{BF}_4)_2$.

Reacciones.Cálculos.

$$\text{Peso muestra KBF}_4 = 0.4215 \text{ g}$$

$$\text{PM KBF}_4 = 125.9066$$

$$\text{PM C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{KBF}_4 = 438.28392$$

$$\text{Peso C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{KBF}_4 = 1.3995$$

$$\text{g KBF}_4 = \frac{\text{PM KBF}_4}{\text{PM C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{KBF}_4} = \text{Peso C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{KBF}_4$$

$$\text{g KBF}_4 = \frac{125.9066}{438.28392} \times 1.3995 = 0.4020368$$

$$\% \text{ PUREZA} = \frac{\text{g KBF}_4}{\text{peso muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ PUREZA} = \frac{0.4020368}{0.4215} \times 100$$

$$\% \text{ PUREZA} = \text{KBF}_4 = 95.3824$$

$$\text{Peso muestra NaBF}_4 = 0.5715$$

$$\text{PM NaBF}_4 = 109.7944$$

$$\text{PM C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{Na BF}_4 = 422.1772$$

$$\text{Peso C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{Na BF}_4 = 2.1295$$

$$\text{g Na BF}_4 = \frac{\text{PM NaBF}_4}{\text{PM C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{NaBF}_4} \times \text{Peso C}_{20} \text{H}_{16} \text{N}_4 \cdot \text{NaBF}_4$$

$$g \text{ NaBF}_4 = \frac{109.7944}{422.1772} \times 2.1295 = 0.55382$$

$$\% \text{ PUREZA} = \frac{g \text{ NaBF}_4}{\text{Peso muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ PUREZA} = \frac{0.55382}{0.5715} \times 100$$

$$\% \text{ PUREZA NaBF}_4 = 96.90638$$

$$\text{Peso muestra Ca (BF}_4)_2 = 0.6225$$

$$\text{PM Ca (BF}_4)_2 = 213.6492$$

$$\text{PM (C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2 \cdot \text{Ca (BF}_4)_2 = 838.40384$$

$$\text{Peso (C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2 \cdot \text{Ca (BF}_4)_2 = 2.335$$

$$g \text{ Ca (BF}_4)_2 = \frac{\text{PM Ca (BF}_4)_2}{\text{PM (C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2 \cdot \text{Ca (BF}_4)_2} \times \text{Peso (C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4)_2 \cdot \text{Ca (BF}_4)_2$$

$$g \text{ Ca (BF}_4)_2 = \frac{213.6492}{838.40384} \times 2.335 = 0.59502457$$

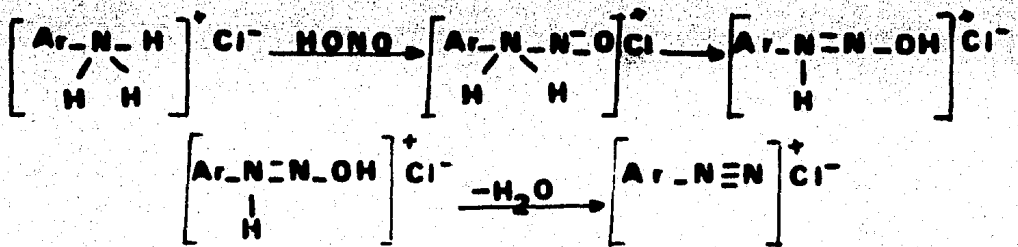
$$\% \text{ PUREZA} = \frac{g \text{ Ca (BF}_4)_2}{\text{Peso muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ PUREZA} = \frac{0.59502457}{0.6225} \times 100$$

$$\% \text{ PUREZA Ca (BF}_4)_2 = 95.586$$

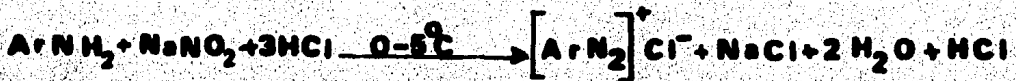
10.7 SALES DE DIAZONIO

Las aminas aromáticas dan como resultado sales de diazonio. El modo exacto de formación no es conocida pero una posible ruta es la siguiente:



La condición experimental necesaria para la preparación de una sal de Diazonio. Es la diazotización de una amina - como se describe a continuación, la amina es disuelta en un volumen apropiado de agua conteniendo 2.5-3 equivalentes de ácido clorhídrico y la solución es enfriada en hielo, manteniendo la temperatura de 0-5°C, una solución acuosa de nitrito de sodio es añadido en pequeñas porciones.

La reacción general puede ser escrita:



Por la adición de una solución de tetrafluoroborato a una solución de una sal de diazonio precipita el fluoborato de diazonio, colectando el precipitado en un buchner, lavandola con agua fria, se seca la sal, una vez seca, la sal es descompuesta en el correspondiente arilfluoruro cuando esta es calentada.

10.8. PREPARACION DE FLUORUROS

Fluorotolueno.

Para la preparación de esta se obtuvo disolviendo 1 mol de toluidina en una mezcla de 3-3.5 de ácido clorhídrico y agua, enfriada en hielo, se diazotiza por medio de una solu--

ción de 1 mol de nitrito de sodio disuelto en agua, manteniendo la temperatura cercana a 0°C, se añade lentamente y con agitación una solución de 1 mol de NaBF_4 o KBF_4 o 1/2 mol de $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$, se agita la solución y se colecta y el precipitado es lavada con volúmenes iguales de agua fría y metanol frío, seguidos por varios lavados de éter. Esta sal es secada por esparcimiento sobre un papel poroso soportado sobre un tamiz permitiendo circulación de aire.

La sal seca es puesta en un frasco conectado por medio de un tubo a dos elenmeyer enfriados con una mezcla hielo-sal el último frasco conducirá a una trampa o a un frasco de absorción conteniendo una suspensión de CaF_2 en acetona para absorber el BF_3 desprendido en la reacción de descomposición del fluoroborato de diazonio, regenerandose el correspondiente tetrafluoroborato, la que a su vez sería reutilizable en posteriores reacciones formando con esto un ciclo.

La sal es calentada suavemente a un punto cercano de la superficie del recipiente que lo contiene hasta que la descomposición comienza, captandose por la aparición de humos blancos.

El calentamiento se cesa entonces, en el punto final de la descomposición el frasco es calentado vigorosamente hasta que ningún vapor es despedido. El fluorotolueno es disuelto primero con NaOH diluido, luego con agua y secado con CaCl_2 .

4,4' Difluorobifenilo

Se prepara de igual forma como se describió arriba - partiendo de bencidina. La sal de 4,4' Bifenil - bis diazonio-fluoborato es lavada con agua fría, y se seca a 90-100°C por - 20 minutos.

La sal de diazonio fluoborato es puesto en un frasco de destilación de cuyo brazo lateral conducirá a otro frasco - de destilación la cual es enfriada con corriente de agua. El - brazo lateral del frasco receptor conducirá a una buena trampa para atrapar al BF_3 , para la descomposición se procede de la - misma forma anteriormente expuesta, a la conclusión de la descomposición, el producto es entonces destilado y recristalizado en metanol.

10.9. ANALISIS DE LOS FLUORUROS OBTENIDOS.

10.91. DETERMINACION DE FLUOR.

La identificación de fluor se basa en su conversión - en compuestos ionicos solubles en agua, esto se logra mediante una fusión alcalina (con Na metálico o con oxido de calcio - - zinc).



Unos mililitros de la solución resultante de la fu-- sión alcalina se acidula con ácido acético y la solución se - hierve y se enfría, una gota de la solución se coloca en un -

trozo de papel reactivo de zirconio-alizarina, un color amarillo sobre el papel rojo indica la presencia de fluor las cuales resultaron positivas.

10.9.2. DETERMINACION DE PUNTO DE EBULLICION.

La determinación del punto de ebullición se lleva a cabo en un tubo de thiel conteniendo aceite (Nujol) y con la ayuda de un tubo capilar se lleva a cabo la determinación, dicho capilar se encuentra en un tubo. Conteniendo la muestra a determinar y se fija el tubo al termómetro mediante una liga de modo que la muestra quede cerca del bulbo del mismo, se calienta con llama pequeña, cubierto contra corrientes de aire y se toman las lecturas haciendo corrección de ellas a presión atmosférica normal.

<u>Substancia</u>	<u>Lectura</u>	<u>Corregido</u>	<u>Normal</u>
Para fluoro tolueno	99.101°C	116-118°C	116-6°C
4,4" Difluoro Bifenilo	82.83	87-89°C	90°C

CAPITULO XICONCLUSIONES

Los estudios económicos y de mercado resumidos en la primera parte de esta tesis, hacen evidente que el fluoruro de calcio es un recurso natural de enorme importancia para México y sobre todo cabe mencionar, que lo seguirá siendo por un largo tiempo.

Por otro lado las condiciones cambiantes del mercado y la competencia internacional por satisfacerlo hacen que la explotación de la fluorita como materia prima de exportación sea día a día menos atractiva por esta razón es importante que se realice un serio esfuerzo de investigación dirigido a encontrar alternativas para la transformación de la fluorita en productos químicos con mayor valor comercial y con mayor contenido tecnológico.

La demanda mundial de productos químicos fluorados tiende a incrementarse continuamente y los países que logren reunir una base tecnológica adecuada y una disponibilidad de materia prima barata, podrán competir ventajosamente en el mercado de tales productos. México requiere de la tecnología apropiada para utilizar su fluorita y ésta tecnología solo puede desarrollarse sobre las bases de investigaciones básicas dirigidas a comprender la química y la reactividad de la fluorita en dis-

tintos sistemas.

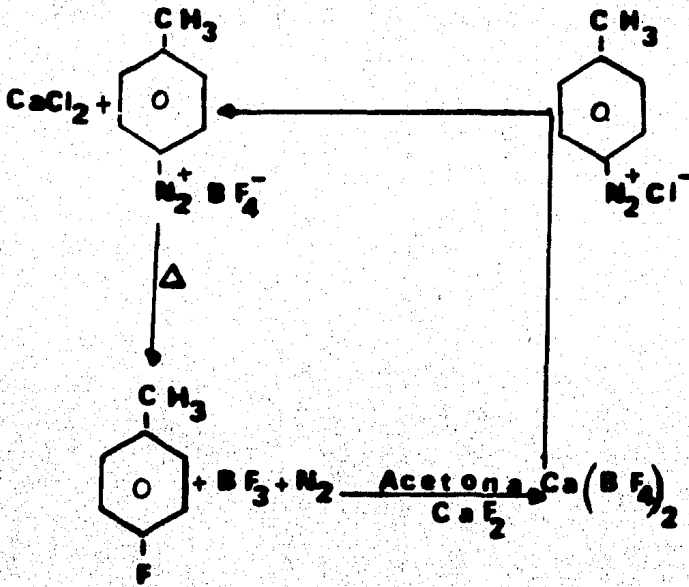
El problema no es ni remotamente simple, la abundancia misma de la fluorita es una indicación de su baja reactividad.

En busca de alternativas para el uso de la fluorita en esta tesis se planteo estudiar la habilidad para fluorar compuestos orgánicos clorados del fluoruro de calcio, en comparación con los fluoruros de metales alcalinos usados para tal finalidad.

Dicho estudio se restringio al uso de condiciones normalmente encontradas en procesos productivos comunes: temperaturas y presiones bajas y materias primas baratas, etcétera.

En estas condiciones, se estudiaron las reacciones de la fluorita con clorobenceno, para-diclorobenceno, triclorotolueno, ácido tricloro acético, tetracloro etileno y tetracloruro de carbono, observándose que en ninguno de los casos se detectaron cantidades apreciables de derivados fluorados.

La segunda alternativa estudiada en esta tesis es el desarrollo de un ciclo en la reacción de Schiemann, la cual se describe a continuación:



La obtención de fluorotolueno por dicho ciclo es tan solo un ejemplo, por este método es posible preparar un gran número de derivados arílicos fluorados. En este estudio se demuestra la factibilidad de usar el fluoruro de calcio en este ciclo. Debe mencionarse que no se estudio la optimización de cada uno de los pasos individuales que debe ser tema de estudio adicional.

APENDICE DE LA SEGUNDA PARTE

Para la obtención de compuestos fluorados a partir de fluorita se dispuso de esta, finamente dividida y de una especificación equivalente a la del grado ácido.

Además, se conto con compuestos orgánicos tales como: clorobenceno y sus derivados, hidrocarburos alifáticos clorados y compuestos insaturados.

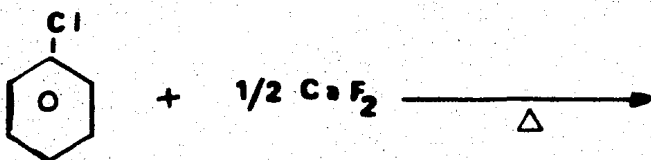
La fluorita para usarse como agente fluorante, se hizo reaccionar a la misma con el compuesto orgánico a fluorar como se describe a continuación:

- 1).- Ebullición de la mezcla de reacción.
- 2).- Lo mismo que 1) con la excepción de que en esta se utilizó un disolvente clorado para incrementar la temperatura de ebullición de la mezcla.
- 3).- Adicionando ácidos minerales concentrados y diluidos.
- 4).- Utilizando presión.
- 5).- Disolviendo previamente la fluorita por medio de una sal en la cual es soluble.
- 6).- Usando catalizadores tales como: CoCl_2 , SbCl_5 , etcétera y empleando cualquiera de los incisos anteriormente descritos.

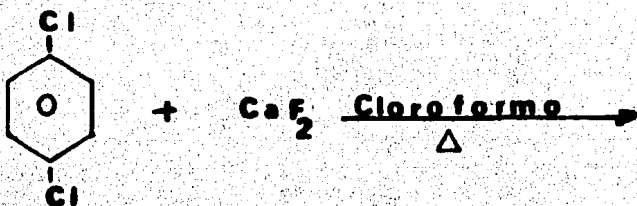
A continuación se dan ejemplos de cada una de estas -

reacciones:

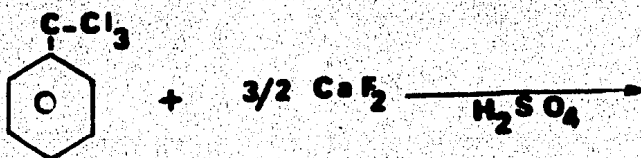
1.- Partiendo de clorobenceno y fluorita, ebuliendo - la mezcla.



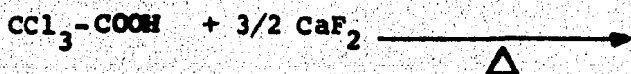
2.- Empleando un derivado del clorobenceno y fluorita, disolviendo a la primera en un disolvente clorado como: cloroformo, para posteriormente proceder a ebulirla.



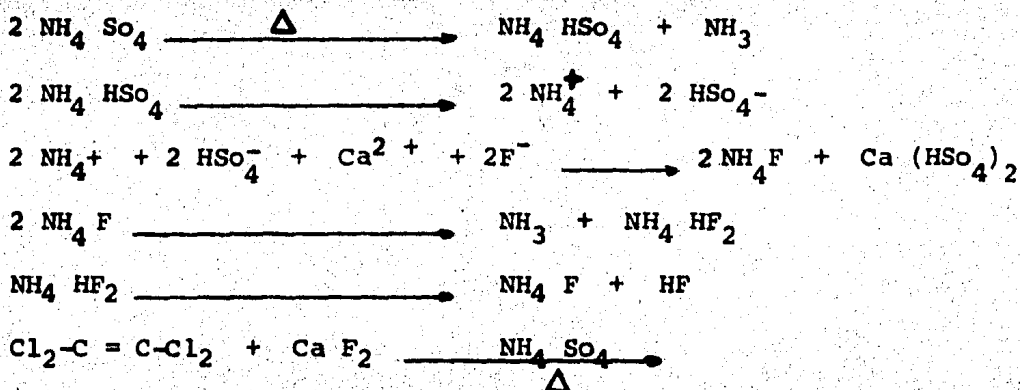
3.- Utilizando un compuesto aromático clorado y fluorita, reaccionandola con ácidos minerales diluidos y concentrados.



4.- Reaccionando un cloruro alifático y fluorita, empleado en este caso presión, esto se logra con la ayuda de un cilindro metálico pequeño, la cual se somete a un horno.

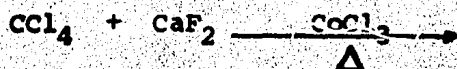


5.- Partiendo de un compuesto insaturado y fluorita - previamente disuelta por una sal, como lo indica la siguiente - reacción:



En esta también se aplica presión.

6.- Usando un hidrocarburo clorado y fluorita, empleando en esta sales de metales en su estado de valencia más altos como catalizadores.



Debido a que ninguno de los puntos descritos previamente, dieron resultados positivos, se procedió a preparar sales de tetrafluorato, ya que reaccionando a esta, con una sal de diazonio, se obtiene una sal de fluoborato de diazonio la que al descomponerse, nos da como producto de reacción el fluoruro correspondiente. Dicha reacción se le conoce con el nombre de reacción de Schiemann.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Bibliografía en el Texto

- 1.- a) W. Bockemuller, Ann. 506, 20 (1933)
 b) W. Bockemuller, in newer methods of preparative organic Chemistry, interscience. New York, (1948). Pág. 230-232.
- 2.- J.M. Tedder, Chem, Ind (London) 508 (1955).
- 3.- R.F. Merrit and T.E. Stevens, J. Am. Chem. Soc. 88, 1822 - (1966).
- 4.- R.F. Merrit and F.A. Johnson, J. Org. Chem. 31, 1859 - (1966).
- 5.- W.T. Miller, Jr., J.O. Stoffer, G. fuller, and, A.C. currie, J. Am. Chem. Soc. 86, 51 (1964).
- 6.- W.T. Miller, Jr. and S.D. Koch Jr. J. Am. Chem, Soc, 79, - 3084 (1957).
- 7.- F.C. Anson, P.S. Fredricks, and J.M. Tedder, J. Chem. Soc. 918 (1959).
- 8.- a) P.S. Fredricks and J.M. Tedder, J. Chem. Soc, 144 - (1960).
 b) P.S. Fredricks and J.M. Tedder, J. Chem, Soc. 3520 - (1961).
- 9.- a) R.D. Chambers, W.K.R. Musgrave, and J. Savory, J. Chem. Soc., 3779 (1961).
 b) W.K.R. Musgrave, J. Perrett, and J. Savory, British Patent 885007 (1961), Chem. Abstr., 57 11018 I. (1962).

- 10.- J.M. Hamilton, Jr. Advan. Fluorine Chem., 3, 117 (1963).
- 11.- T.J. Brice in fluorine Chemistry (J.H. Simons, ed.), Vol. I, Academic, New York, 1950, Pág. 423-462.
- 12.- H.G. Bryce in fluorine Chemistry (J.H. Simons, ed). Vol.- 5 Academic, New York, 1964, Pág. 295-498.
- 13.- J.H. Simons in fluorine Chemistry (J.H. Simons, ed.), Vol. I, New York, 1950, Pág. 261-292.
- 14.- Freon A. Registered Trademark of the E.I. du pont de nemorus Co., Inc.
- 15.- A.L. Henne and E.P. Plueddeman, J. Am. Chem. Soc 65, 1271 (1943).
- 16.- A.L. Henne and R.C. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 70, 758 (1948).
- 17.- Methoden der Organischen Chemie (Houben - Weyl), Vol. 5 - Part 3, georg thieme verlag, Stuttgart, 1962. Pág. 107, - Table 15.
- 18.- W.T. Miller, Jr. J.H. Fried, and H. Goldwhite, J. Am. Chem, Soc. 82, 3091 (1960).
- 19.- W.T. Miller, Jr, E.W. Fager, and P.H. griswold, J. Am. Chem. Soc. 70, 431 (1948).
- 20.- M.Stacey and J.C. Tatlow. Advan. Fluorine Chem. I, 166, - (1960).
- 21.- a) E.T. McBee. H.B. Hass. P.E. Weimer, G.M. Rothrock, W.E. Burt, R.M. Robb. And A.R. Vandyken *ibid*, 298.
b) E.T. McBee, B.W. Hotten, L.R. Evans, A.A. Alberts, Z.D. Welch, W.B. Ligett, R.C. Schreyer, and K.W. Krantz, - *ibid.*, 314.

- c) J.H. Babcock, W.S. Beanblossom, And B.H. Wojcik, *ibid.*, - 314.
- 22.- R.D. Fowler, H.C. Anderson, J.M. Hamilton, Jr. W.B. Buford, III. A. Spadetti. S.B. Bitterlich, and I. Litant *ibid.* 343.
- 23.- P. Tarrant, J. Attaway, and A.M. Lovelace, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2343 (1954).
- 24.- J.H. Simons and C.J. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 492 (1960).
- 25.- M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Macmillan, New York, 1962, Pág. 87-112.
- 26.- A.L. Henne, *Org. Reactions*, 2, 49 (1944).
- 27.- J.H. Brown and W.B. Whalley, *J. Soc. Chem. Ind. (London)* - 67, 331 (1948).
- 28.- T. Midgley, Jr. and A.L. Henne, *ind. Eng. Chem.* 22, 542 (1930).
- 29.- W.T. Moreland D.P. Cameron, R.G. Berg, and C.E. Maxwell, - III, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2966 (1962).
- 30.- F. Micheel, A. Klemer, and G. Baum, *Chem. Ber.* 88, 475 (1955).
- 31.- Balz and Schiemann, *Ber.* 60, 1186 (1927).
- 32.- Bart, *Ger. Pat.* 281055 (C.A., 9, 1830 (1915)).
- 33.- Wilke-Dorfurt. *Z. Angew. Chem.*, 37, 712 (1924).

- 34.- Funk and Binder, A. Anorg. Allgem. Chem. 159, 121. (1926).
- 35.- Wilke-Dorfurt and Balz, Ber; 60, 115 (1927).
- 36.- Smith and Haller, J. Am. Chem. Soc 61, 143, (1939).
- 37.- Haller and Schaffer, J. Am. Chem, Soc. 55, 4954, (1933).
- 38.- Starkey Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 225 (1943).
- 39.- Ruggli and Caspar, Helv. Chim. Acta, 18, 1414 (1935).
- 40.- Leslie and Turner, J. Chem. Soc. 1933, 1590).
- 41.- Schmelkes and Rubin, J. Am. Chem. Soc. 66, 1631 (1944).
- 42.- Ruddy, Starkey and Hartung. J. Am. Chem. Soc. 64, 828 -
(1942).
- 43.- Dunker and Starkey, J. Am. Chem. Soc., 61, 3005 (1939).
- 44.- Dunker, Starkey, and Jenkins. J. Am. Chem, Soc. 58, 2308 -
(1946).
- 45.- Bolth, Whaley, and Starkey, J. Am. Chem. Soc. 65, 1456 -
(1943).
- 46.- Whaley and Starkey, J. Am. Chem. Soc. 68, 793 (1946).
- 47.- Schiemann, Chem. Ztg., 52, 754 (1958).
- 48.- Meigs. u.s. pat. 1916 327 (C.A. 27, 4539 (1939)).

- 49.- Cannoni de Degiorgi and Zappi, *Anales. Asoc. quim. Argentina*, 28, 72 (1940) (C.A., 34, 6593 (1940)).
- 50.- Kleiderer and Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4219 (1933)
- 51.- Schiemann and Pillarsky, *Ber.* 62, 3035 (1929).
- 52.- Roe and Fleishmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 509 (1947).
- 53.- Schiemann, *J. Prakt. Chem.*, (2) 140, 97. (1934).
- 54.- Roe and Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2443 (1947).
- 55.- Goldberg, Ordas, and Carsch, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 260 - (1947).
- 56.- Zenitz and Hartung, *J. Org. Chem.* 11, 444 (1946)
- 57.- Suter, Lawson, and Smith. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 161 (1939).

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- Ullman Firtz., *Enciclopedia de química industrial, segunda edición*, Editorial Gustavo Gili, S.A. Vol. 14, pág. 745-7- Barcelona (1953).
- Adams Roger: *Organic Reaction*, Ed. John Wiley and Sons, Inc. Volúmen II, pág. 48-75, New York (1949).
- Booth H.S., *Inorganic Synthesis*; Ed. McGraw. Hill Book Company, Inc. pág. 24-26; New York (1939).
- Schimpf Henry W. *Essential of volumetric analysis; forth* -

- Edition. Ed. John Wiley and Sons Inc., pág. 69-70, 104, -
108; New York (1926).
- Obregón Alberto; Métodos de Análisis Químico.
 - Vogel. Arthur I. Elementary I. practical organic chemistry. Ed. Spottiswode, Ballantyne and Co. LTD; volumen I. pág. -
248-9, 256-7; Great Britain (1960).
 - Rubalcaba Ruiz Delfino C. y García Gutiérrez Luis; la Fluorita Resumen Económico, Minero Noticias, pág. 58-68 (1981).
 - Stevens Pablo: La fluorita un campeonato ganado a Ley; Minero Noticias; pág. 3-10 (1977).
 - Calvet, Química General Aplicada a la Industria con Prácticas de Laboratorios, tercera edición, Salvat. Editores, -
S.A., Tomo III; pág. 6-10; Barcelona (1956).
 - Ayres Gilbert H. Análisis químico cuantitativo ediciones -
del Castillo, S.A., pág. 236-240; Madrid (1970).
 - Sheppard, William A. and Clay M. Sharts, Organic Fluorine -
Chemistry. Ed. W.A. Benjamin, Inc. Pág. 52-93., New York -
(1969).
 - Kird-Othner; Encyclopedia of Chemical Technology; Third -
Edition. Ed. John Wiley and Sons; Vol. 10 pags. 523-547; -
New York (1980).
 - Adams Roger; Organic Reaction. Ed. John Wiley and Sons, -
Inc. Vol. V. págs. 194-217, New York (1952).
 - El Instituto Mexicano de la Fluorita A.C., Perfiles Mine-
ros, pág. 9-13 (1977).
 - Stevens Pablo. Algunos Aspectos del Mercado de la Fluorita,
Perfiles Mineros, Pág. 4-6 (1977).

- Foster Dee Snell and Leslie S. Ettre, Encyclopedia of industrial chemical analysis. Ed. Interscience Publisher a division of John Wiley and sons, Inc. Vol. 13 Pág. 40-42 - New York (1971).

- Foster Dee Snell and Clifford L. Hilton: Encyclopedia of industrial chemical analysis; Ed. interscience publisher a division of John Wiley and Sons. Inc. Vol. 7, pág. 339, - 405 New York (1968).

- Glombotsky U.A. Glotación, primary Sources, Ed. Harold S. Rabinovich; New York (1972).

- Gaudin A.M. flotación, Ed. Mc. graw Hill Book company New-York (1975).

- Gaudin A.M. Memorial Flotation Symposium. American Institute of mining. Metallurgical and Petroleum engineering (1976).