

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



BASES PARA EL ESTUDIO PREFACTIBILIDAD PA-
RA LA PRODUCCION DE PEROXIDO DE HIDRO-
GENO A PARTIR DE LA BARITA

T E S I S
Que Para Obtener el Título de
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P r e s e n t a

FERNANDO MARTAIN AMOZURRUTIA

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis 1977
LIBRO M- [REDACTED] 254
FECHA _____
PROC _____
S _____



PRESIDENTE: Alicia Benitez de Altamirano

VOCAL: Jorge Martínez Montes

Jurado asignado originalmente
segun el tema

SECRETARIO: Emilio Barragan Hernández

1er. SUPLENTE: Enrique Bravo Medina

2do. SUPLENTE: Guillermo J. Valenzuela

Sitio donde se desarrollo el tema: AREA DE QUIMICA INORGANICA

Nombre completo y firma del sustentante:

FERNANDO MARTAIN AMOZURRUTIA



Nombre completo y firma del asesor del tema:

ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO



A MIS PADRES:

ROBERTO MARTAIN AYALA

Y

VIRGINIA A. DE MARTAIN

Con cariño, ya que con sus enseñanzas
y ejemplo forjarón en mí, el anhelo
de superación.

A MI QUERIDA ABUELITA

CONCEPCION F. VDA. DE AMOZURRUTIA

Cariñosamente.

A MIS HERMANOS

ROBERTO

CARLOS

SUSANA

MARIA ELENA

A MIS TIOS Y FAMILIARES

Por su apoyo

A MI MAESTRA Y ASESORA DE TESIS

ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONO -
MA DE MEXICO

A LA FACULTAD DE QUIMICA

A TODOS LOS MAESTROS.

I N D I C E

	Pag.
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I. - ANTECEDENTES HISTORICOS Y GENERALIDADES DE LA FAMILIA DEL BARIO.....	3
CAPITULO II. - PRINCIPALES COMPUESTOS DEL BARIO.....	9
1). - Características y principales propiedades	
2). - Usos y obtenciones	
3). - Principales importaciones	
CAPITULO III. - DESCRIPCION Y USOS DE LA BARITA.....	23
1). - Generalidades	
2). - Propiedades físicas y químicas de la barita	
3). - Usos generales	
4). - Utilización de la barita en la perforación de pozos petroleros.	
5). - Producción mundial de barita por países	
6). - Cotizaciones internacionales	
CAPITULO IV. - PRODUCCION Y EXPORTACION DE LA BARITA EN MEXICO.....	37
1). - Volumen y valor de la producción de la barita en México, gráfica	
2). - Producción de barita por estados y municipios de la Republica Mexicana	
3). - Industrias Mexicanas productoras de barita	
4). - Exportación de barita Mexicana, gráfica	
CAPITULO V. - UTILIZACION DE LA BARITA EN LA PRODUCCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO.....	44
1). - Métodos de obtención generales	
2). - Método de obtención del peróxido de hidrógeno a partir de barita	
3). - Determinación de la capacidad	
4). - Balance de materia	
5). - Diagrama de flujo	
6). - Importación del peróxido de hidrógeno, gráfica	

Pag.

- 7). - Principales usos del peróxido de hidrógeno
- 8). - Industrias Mexicanas productoras de peróxido de hidrógeno.

CONCLUSIONES.....	69
BIBLIOGRAFIA.....	70

INTRODUCCION

En las últimas décadas de nuestro país se ha producido un incremento industrial considerable, que ha generado la necesidad del establecimiento de nuevas empresas industriales, dedicadas tanto a la transformación de minerales en materias primas como a la elaboración de productos terminados para la industria. Entre los productos terminados que el país tiene necesidad de importar para cubrir sus necesidades está el peróxido de hidrógeno, que actualmente se elabora por los métodos electrolítico y de autooxidación. Existe un método de producción de peróxido de hidrógeno a partir de barita, que fue desplazado por la rapidez y bondad de los métodos mencionados; pero actualmente el método electrolítico resulta cada vez menos costeable debido al incremento del costo de la energía eléctrica y el método de autooxidación requiere de algunas materias primas de importación. Por otro lado México produce 280 000 toneladas anuales de barita aproximadamente, ocupando el quinto lugar en la producción mundial; de la producción total, se procesan 130 000 toneladas que corresponden a menos del 50%, y que se utilizan principalmente en la industria petrolera; además, en lugar de utilizar el excedente de la producción en la elaboración de compuestos de bario de alto valor industrial, se exporta principalmente a Estados Unidos.

Correlacionando lo expuesto, el autor de esta tesis ha pensado la conveniencia de la reinstalación del método de producción de peróxido de hidrógeno a partir de barita.

Tomando en consideración que para la realización eficiente de un proyecto, solo existen dos cursos de acción-alternativa: que alguien que lo sabe hacer -

comunique sus conocimientos, o que uno lo descubra por sí mismo a base de investigación científica, se aplicó el primero para la consecución de ésta tesis, para lo cual hubo necesidad de obtener datos acerca de la localización y abundancia de yacimientos de barita, datos estadísticos de exportación y producción, y presentar el método que se propone. También se presentan en este trabajo ideas sobre la utilización exhaustiva de los subproductos de bario que se obtienen durante el proceso de obtención de peróxido de hidrógeno y un anteproyecto para la fabricación de este último.

Se está conciente que este trabajo constituye solo una propuesta y que es necesaria la investigación de nuevas técnicas, la experimentación para reducir el número de pasos y el mejoramiento del equipo.

CAPITULO I

ANTECEDENTES HISTORICOS Y GENERALIDADES DE LA FAMILIA DEL BARIO.

ANTECEDENTES HISTORICOS. - La primera noticia sobre los compuestos de bario aparece a principios del siglo XVII con la observación de la luz peculiar de color rojizo obtenida al calcinar espato pesado. Casciorolus, un zapatero de Bolonia, descubrió el sulfuro de bario fosforescente. En 1774, el químico sueco, Scheele observó la precipitación del sulfato de bario por adición de ácido sulfúrico a soluciones de sales de bario, hacia la misma época, Whitering descubrió el carbonato de bario en Escocia, y de ahí el nombre de "witherita" que dió a este importante mineral.

El nombre de "barote" (del griego bapus-pesado) fué dado a la tierra contenida en el espato pesado - tierra ponderosa - por Guyton de Morveau en 1779 y después fue modificado por Lavoisier; este último nombre indica la gran densidad de los compuestos de bario.

Berzelius y Pontevin, siguiendo el procedimiento propuesto por Davy para la preparación de calcio, consiguieron en 1810 obtener el bario en forma de amalgama, empleando un cátodo de mercurio y partiendo del hidruro de bario fundido, calentando luego está amalgama quedó el bario en libertad.

Guntz en 1902 obtuvo el bario aún en mejores condiciones; utilizó también cátodo de mercurio y partió de una solución de cloruro de bario saturada. Los trabajos sobre radioactividad efectuadas por Pierre y Maria Curie en 1898 con el bario, los conducen al descubrimiento del último de los elementos alcalinoterreos, el radio.

El bario se produce en pequeña cantidad, ya por electrolisis del cloro fundido, ya por reducción del óxido con aluminio a temperatura de 1200°C, o más altas, en retortas de vacío. Las aleaciones de bario con aluminio y con magnesio se usan como absorbedores de gases en tubos electrónicos, y el contenido de bario en una aleación con níquel que se utiliza para alambres de bujías de encendido.

El bario metálico reacciona fácilmente con el agua y con la mayoría de los ácidos. Cuando se calienta bario con gas hidrógeno a unos 200°C, se produce reacción violenta en la que se forma hidruro de bario, compuesto sólido de color gris con el que con facilidad reaccionan el agua y los ácidos.

El nitruro de bario se descompone por el calor con violencia explosiva. En sus estudios del arco de carbón, Mott observó que el bario se une con carbón y nitrógeno y forma cianuro de bario, compuesto muy termolabile. El metal bario es un buen desoxidante del cobre según Schumacher y Ellis. Cowan, Simphins y Hiers describieron con detalle la producción electrolítica de la aleación de bario, calcio y plomo (metal frary) que se emplea para vaciado.

Duffeundack, Wolf y Randolph produjeron una aleación de níquel y bario para bujías de encendido, con las que se obtiene funcionamiento absolutamente regular y voltaje constante en toda la apertura de la chispa, Randolph informó acerca de la eficacia de las aleaciones de níquel y bario y de níquel, bario y cobre.

GENERALIDADES DE LA FAMILIA DEL BARIO.

El comportamiento, características y usos de los compuestos de ba -

rio, se comprenderán mejor si se estudia este elemento en su posición con respecto a su familia en la tabla periódica, por lo que se hará una breve descripción de estos puntos.

El nombre "alcalinoterreos", utilizado ahora para mencionar a los seis elementos del grupo 11a, se usó inicialmente para simbolizar a la tríada calcio-estroncio-bario, debido a la similitud existente entre sus óxidos con los óxidos alcalinos del grupo 1a por un lado, y a las "tierras", óxidos infusibles como el de aluminio, por otro. El carácter poco electronegativo del bario y todas las propiedades relacionadas con él, aumentan según se descienda dentro del grupo.

Las configuraciones electrónicas de estos elementos son:

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s
Be	2	2														
Mg	2	2	6	2												
Ca	2	2	6	2	6	2										
Sr	2	2	6	2	6	2	10	6	2							
Ba	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6	2				
Ra	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6	2	14	10	6	2

Aunque los compuestos de los alcalinotérreos son aún predominantemente iónicos, es evidente una mayor participación del carácter covalente, que se pone de manifiesto, por ejemplo, en la insolubilidad en agua de algunas sales. La necesidad de perder dos electrones para adquirir la configuración electrónica de gas noble hace que los compuestos de estos elementos sean divalentes desde el punto de vista electrónico. La variación hacia abajo

de las propiedades en la familia sigue el mismo ritmo que en el grupo Ia.

Al ser mayor la carga nuclear efectiva, siempre en comparación con los elementos del grupo Ia, los radios atómicos e iónicos son más pequeños, lo cual trae como consecuencia mayor densidad y dureza así como más altos potenciales de ionización y más elevados puntos de fusión y ebullición. Los átomos son aún muy fácilmente oxidables, el ion es más estable que el átomo y de aquí que los elementos sean buenos agentes reductores.

PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCALINO-TERREOS

<u>PROPIEDAD</u>	<u>Be</u>	<u>Mg</u>	<u>Ca</u>	<u>Sr</u>	<u>Ba</u>
Número atómico	4	12	20	38	56
Peso atómico	9.01	24.31	40.08	87.63	137.34
Densidad a 20°C (g/cc)	1.86	1.75	1.55	2.60	3.59
Punto de fusión °C	1284	651	851	771	710
Punto de ebullición (°C)	2507	1103	1440	1380	1500
Radio, en Å:					
atómico	0.889	1.364	1.736	1.914	1.981
iónico	0.31	0.65	0.99	1.13	1.35
Potencial de ionización, en eV:					
1°	9.32	7.644	6.111	5.692	5.210
2°	18.206	15.03	11.87	10.98	9.95
3°	153.9	80.1	51.2	43.6	35.5
Electronegatividad	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
Color a la flama	-	-	rojo anaranjado	carmesí	verde brillante
Forma de los cristales	-	-	red cúbica cen- trada en las caras.		red cúbica centrada.

Al recorrer el grupo de arriba hacia abajo, los radios de los átomos - aumentan, esta tendencia se debe a que cada átomo, con respecto al anterior del mismo grupo, un nivel principal más que se está llenando y, consecuentemente, los electrones de este nivel están más alejados del núcleo.

El potencial de ionización aumenta en este grupo de abajo hacia arriba y depende principalmente de tres factores: (1) la carga nuclear (número de -- protones en el núcleo), (2) el tamaño o diametro del átomo, y (3) la magnitud

del efecto de escudo o de pantalla de los otros electrones del átomo. Mientras más grande sea la carga nuclear, más firmemente unidos estarán los electrones. Análogamente, mientras más pequeño sea un átomo, mayor será la atracción entre el núcleo y los electrones.

CAPITULO II

PRINCIPALES COMPUESTOS DEL BARIO

- 1). - Características y principales propiedades .
- 2). - Usos y obtenciones de los principales compuestos de bario.
- 3). - Principales importaciones.

1). - CARACTERISTICAS Y PRINCIPALES PROPIEDADES

Los compuestos de bario muestran estrechas relaciones con los compuestos de otros elementos alcalinotérreos calcio y estroncio.

El grupo muestra diferentes propiedades de un elemento a otro a medida que el peso atómico se incrementa del calcio al bario, aumentan el peso específico del metal y las solubilidades de los hidróxidos, mientras que las solubilidades de los haluros, nitratos y sulfatos disminuyen.

Las solubilidades de las sales de bario son típicas del grupo alcalinotérreo. Son bastante solubles el acetato, cloruro, bromuro, yoduro y nitrato; el carbonato, cromato, fluoruro, oxalato, fosfato y el sulfato son insolubles. Todas las sales de bario se hacen más solubles en mayor o menor grado a medida que disminuye el pH. si se exceptua el sulfato de bario, se disuelven parcialmente en ácido carbónico y por completo en ácido clorhídrico o nítrico.

El sulfato es sumamente insoluble y este hecho se aprovecha para la determinación del ion bario en análisis cuantitativo.

A diferencia del hidróxido de calcio, el hidróxido de bario es bastante soluble en agua. Por el calor se convierte con mucha dificultad en el óxido anhidro. Análogamente, debido a la baja presión de vapor del dióxido de carbono desprendido del carbonato de bario cuando éste se calienta, la conversión del carbonato en óxido es muy difícil y solo puede realizarse industrialmente mediante la adición de carbón, que elimina el dióxido de carbono desprendido del carbonato convirtiéndolo en monóxido, y da como resultado que se complete la reacción.

Todos los compuestos de bario que son solubles en agua o que pueden ser disueltos por el ácido clorhídrico del jugo gástrico, son venenosos.

La diferencia en solubilidad entre el carbonato y el sulfato es la base para un uso considerable del carbonato en la industria cerámica y del sulfato en la del petróleo.

Una de las características de todos los metales alcalinos y, en menor grado, de los metales del grupo II, es que son bastante blandos (maleables) y pueden cortarse con un cuchillo. Esto se explica debido a la movilidad de los electrones de valencia de los enlaces metálicos.

Los elementos del grupo II son todos sólidos buenos conductores del calor y de la electricidad.

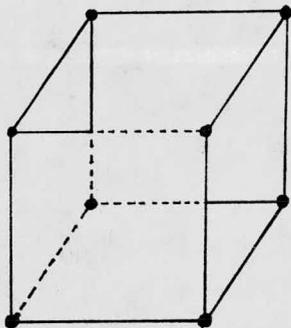
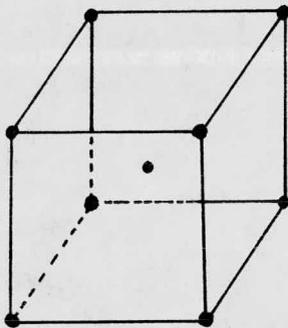
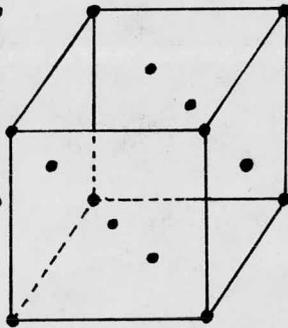
ESTRUCTURAS. - Las fases indudablemente sólidas pueden clasificarse en cuatro diferentes tipos que dependen del tipo de partículas que constituyen la materia en cuestión. Estos tipos de sólidos son: iónicos, moleculares, covalentes y metálicos.

Para los tres últimos elementos del grupo II, la forma de sus cristales corresponden al tipo de sólidos iónicos.

En las figuras se muestran algunos ejemplos de la cercanía y de la geometría de los iones en los cristales de algunos sólidos iónicos, que permiten establecer comparaciones con otro tipo de sólidos. Se ilustra también el tipo de empaque (esto es, el retículo espacial o cristal) formado por las celdas unitarias. La forma del empaque de los iones depende de los tamaños relativos de las partículas positivas o negativas. Si ambos iones son de aproximadamente el mismo tamaño, el empaque es de tipo cúbico centrado en el

cuerpo. Si la relación de radios de los iones positivos a los iones negativos - es más pequeña, el empaque es cúbico centrado en las caras como en el caso del cloruro de sodio.

Cúbico simple

Cúbico centrado
en el cuerpoCúbico centrado
en las caras

PRINCIPALES COMPUESTOS DE BARIO

PRINCIPALES PROPIEDADES FISICAS

NOMBRE	FORMULA	PESO MOLECULAR	FORMA Y COLOR DE LOS CRISTALES	PESO ESPECIFICO O DENSIDAD	DUREZA	PUNTO DE FUSION	PUNTO DE EBULLICION	OTRAS PROPIEDADES
ACETATO DE BARIO	Ba(C ₂ H ₃ O) ₂	255.45	Triclinicos incoloros	Sal anhidra: 2.47 Monohidrato: 2.19	-	-	-	Solubilidad a 26°C: 77 g/100 ml de agua.
BROMURO DE BARIO	BaBr ₂	297.19	Triclinicos blancos	4.781 Sal anhidra: 3.58	-	847°C	-	-
CARBONATO DE BARIO	BaCO ₃	197.37	Ortorómbicos amarillentos	4.250	3.0 a 3.75	-	-	Indice de refracción: 1.6
CLORURO DE BARIO	BaCl ₂	208.27	Monoclinicos blancos	Sal anhidra: 3.856 Dihidrato:	-	960°C	1560°C	-
HIDROXIDO DE BARIO	Ba(OH) ₂	171.38	Monoclinicos blancos	2.18 a 16°C	-	77.9°C	-	-
NITRATO DE BARIO	Ba(NO ₃) ₂	261.38	Monoclinicos blancos	3.24 a 23°C	-	592°C	-	-
NITRITO DE BARIO	Ba(NO ₂) ₂	229.38	Hexagonales amarillentos	3.173	-	115°C	-	-
OXIDO DE BARIO	BaO	153.36	Cúbicos incoloros o hexagonales	Cúbico: 5.72 Hexagonal: 5.32	-	1923°C	2000°C	-
PEROXIDO DE BARIO	BaO ₂	169.36	Polvo gris o blanco	4.958	-	800°C	-	-
SULFATO DE BARIO	BaSO ₄	233.42	Rómbicos incoloros	4.3 a 4.6	2.5 a 3.5 mhos	1580°C	-	Indice de refracción: 1.64
SULFITO DE BARIO	BaSO ₃	217.42	Cúbicos o hexagonales incoloros	-	-	-	-	-
SULFHIDRATO DE BARIO	Ba(HS) ₂	203.50	Rómbicos amarillos	-	-	50°C	-	-
SULFURO DE BARIO	BaS	169.42	Cúbicos incoloros	4.25	-	-	-	-
YODURO DE BARIO	BaI ₂	391.19	Cúbicos incoloros	4.917 Dihidrato: 5.15	-	740°C	-	-
HIDRURO DE BARIO	BaH ₂	139.38	Cúbicos grises.	4.21	2 a 4 mhos	675°C	-	Energía reticular: 551 Kcal.

SOLUBILIDADES DE LOS COMPUESTOS DE BARIO (en g/100 g de agua)

COMPUESTOS DE BARIO:	TEMPERATURA (en °C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ACETATO	59	63	71	75	79	77	74	74	-	-	75
CARBONATO	-	1.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.4×10^{-3}	-	-	-	-	-	-	-
CLORURO	32	33	36	38	41	44	46	49	52	55	57
HIDROXIDO	2	3	4	6	8	13	21	-	101	-	-
IODURO	170	186	203	220	232	-	247	-	261	-	272
NITRATO	5	7	9	12	14	17	20	27	-	-	34
SULFATO	1.5×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.4×10^{-4}	2.9×10^{-4}	-	-	-	-	-	-	-
CLORATO	20	27	34	42	50	-	67	-	85	-	-
CROMATO	2.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}	3.7×10^{-4}	4.6×10^{-4}	-	-	-	-	-	-	-
NITRITO	-	-	63	-	-	-	-	-	206	-	300
OXALATO	-	1.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.4×10^{-3}	-	-	-	-	-	-	-
SULFHIDRATO	33	-	-	35	-	-	-	-	-	-	44

2). - USOS Y OBTENCIONES DE LOS PRINCIPALES COMPUESTOS DE BARIO.

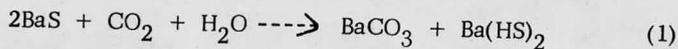
En este capítulo se describen los métodos de obtención de aquellos - - compuestos de bario que, por la amplitud o importancia de sus usos, valen la pena de ser destacados.

1. - CARBONATO DE BARIO - ($BaCO_3$):

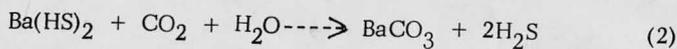
a). - Usos. - Fabricación de pigmentos; materia prima para la elaboración de otros compuestos de bario; medio de purificación para la eliminación de todos los sulfatos de soluciones acuosas, junto con la precipitación de los iones de metales pesados y metales alcalino-térreos; fundente en los trabajos cerámicos; ingrediente en la fabricación de vidrios ópticos y cristalería fina; portador de carbono en los baños de temple superficial; industria la drillera; ingrediente en venenos para ratas; insecticida.

b). - Obtención: La materia prima usual para la fabricación del carbonato de bario es la solución de sulfuro de bario obtenida por lixiviación de la barita con carbón. Hay dos métodos fundamentales para añadir el ion carbona to, pero en algunos casos se emplean combinaciones de los dos.

El primero es la adición de gas carbónico a la solución de sulfuro de bario:



Una compañía continúa la reacción hasta completarla:



Por otra parte, es posible tomar los productos de la primera reac ción y tratarlos con carbonato de sodio:



El otro método, que se emplea si las condiciones del mercado lo hacen económico, consiste en añadir todo el carbonato en forma de carbonato de sodio:



El procedimiento elegido depende del mercado para el sulfuro de sodio (o el hidrosulfuro) y también de las características físicas del carbonato de bario producido.

El proceso más sencillo químicamente (ecuación 4) exige la inversión máxima, debido a la necesidad de separar el sulfuro de sodio de el carbonato de bario y convertir el sulfuro en un producto vendible.

El procedimiento de adición directa del gas (ecuaciones 1 y 2) exige el capital fijo mínimo ya que la operación de eliminar las impurezas solubles no es difícil. El dióxido de carbono puede obtenerse a bajo precio en concentración elevada utilizando los gases de chimenea de los hornos rotatorios empleados para producir las cenizas negras.

El gas sulfhídrico producido por este procedimiento es un inconveniente grave, y la reacción 3 tiene por objeto evitarlo.

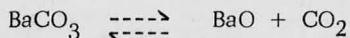
Los procedimientos empleados para la precipitación, el lavado, el secado y la molienda suelen mantenerse en secreto, pues de pequeñas variaciones en los métodos de fabricación depende que éste sea o no lucrativo.

2. - OXIDO DE BARIO - (BaO):

a). - USOS. - Casi todo el óxido de bario producido se utiliza en la fabricación de hidróxido y peróxido de bario. Se emplean pequeñas cantidades -

en la industria del vidrio.

b). - OBTENCION. - El óxido de bario se prepara disociando el carbonato a temperatura elevada despues de mezclarlo con coque, alquitrán o negro de humo. El examen de las presiones de vapor del dióxido de carbono en la reacción:



Indica que esa descomposición es lenta debido a la baja presión de vapor del gas carbónico, añadiendo carbón a la mezcla, el dióxido de carbono se convierte en monóxido:

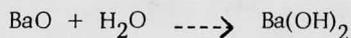


El monóxido se elimina con la misma rapidez que se forma; la reacción prosigue rapidamente.

3. - HIDROXIDO DE BARIO - $\text{Ba}(\text{OH})_2$:

a). - USOS. - El hidróxido bórico cristalizado se utiliza en la industria cerámica y en la industria ladrillera como agente para impedir la formación de espuma. Es materia prima para la fabricación de las grasas de bario.

b). - OBTENCION. - El producto comercial $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; puede obtenerse por varios procedimientos; se disuelve en agua caliente óxido de bario, se deja sedimentar por filtración el material insoluble y se obtienen los cristales del hidrato por enfriamiento en un cristizador, que después de secarlos se envasan en barriles:



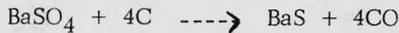
Otro procedimiento es empleado por una compañía azucarera que nece

sita hidróxido de bario para la clarificación del jugo de remolacha, calcinando carbonato de bario con silicato monobárico a 1400°C, se forma silicato dibárico, que se hidroliza en hidróxido de bario y silicato monobárico.

4. - SULFURO DE BARIO - (BaS):

a). - USOS. - Las cenizas negras se utilizan como materia prima para la fabricación de compuestos de bario y de pigmentos como el litopón y las mezclas de sulfato de bario y dióxido de titanio.

b). - OBTENCION. - El sulfuro de bario o cenizas negras, se produce partiendo de barita molida la cual es reducida con carbón a temperatura elevada. La reacción puede escribirse:



Aunque algunos afirman que debería ser:

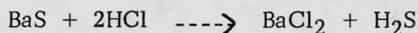


El mineral se tritura hasta que pasa por el tamiz de 20 hilos por pulgada y queda retenido por el de 100 hilos, y se mezcla con 5 partes de hulla blanda con tamaño de media pulgada, y de bajo contenido en material volátil.

5. - CLORURO DE BARIO - (BaCl₂):

a). - USOS. - Los principales usos comerciales del cloruro de bario son: como materia prima para preparar blanco fijo en la fabricación de papel fotográfico, pieles y tejido; como materia prima en la fabricación de colores de bario; como ingrediente en los baños para temple superficial y el tratamiento térmico para metales; como fundente en la fabricación de magnesio metálico y como reactivo de laboratorio.

b). - OBTENCION. - Partiendo de la barita como materia prima, se obtendrá primero el sulfuro de bario y éste al adicionarle ácido clorhídrico se obtiene el cloruro de bario según la reacción:



6. - SULFATO DE BARIO PRECIPITADO (BLANCO FIJO):

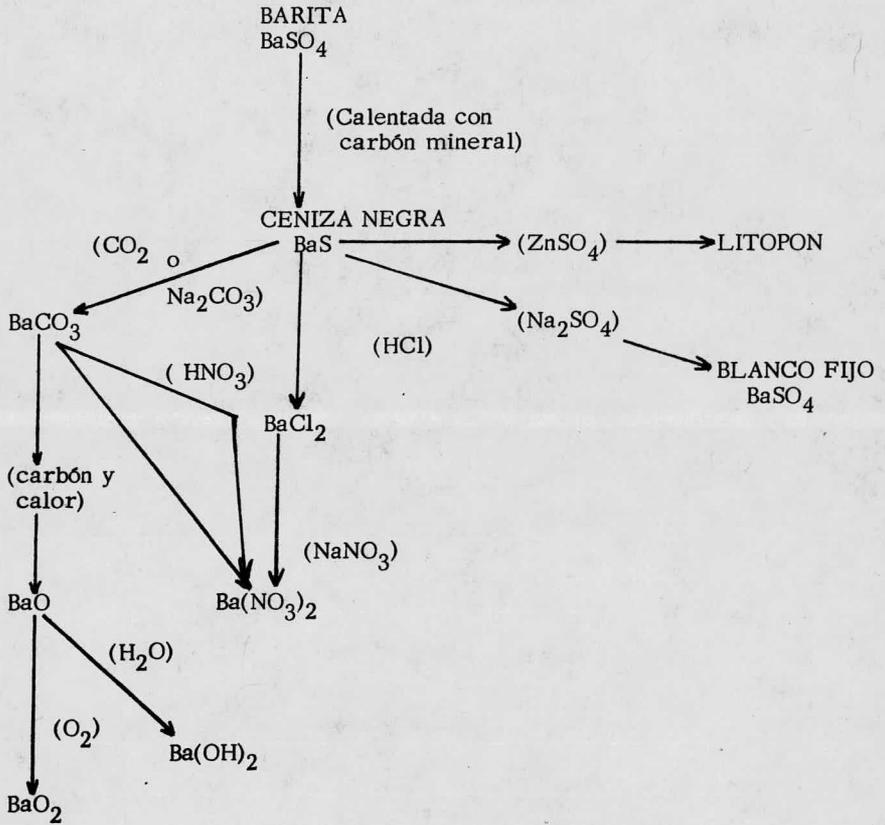
a). - USOS. - Se utiliza principalmente para diluir los pigmentos; se usa alguna cantidad en la fabricación de linoleum, tela encerada relleno de placas de acumuladores y en el caucho natural, también encuentra algún uso en los cosméticos.

b). - OBTENCION. - Químicamente, el blanco fijo es fácil de producir. Su producción es parecida a la del carbonato de bario pero se emplea sulfato de sodio en lugar de carbonato de sodio:



En la práctica, se trata la solución purificada del sulfato de sodio, con solución de sulfuro de bario en una instalación similar a la empleada para el carbonato de bario. En la fabricación de peróxido de hidrógeno se obtiene como subproducto algo de blanco fijo.

MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCION DE LOS COMPUESTOS DE BARIO



3). - PRINCIPALES IMPORTACIONES

<u>SUSTANCIA</u>	<u>PESO</u>	<u>VALOR</u>
Sulfato de bario natural:	56 451 Kg	86 380.00 Pesos
Carbonato de bario:	60 Kg	275.00 Pesos
Oxido de bario:	4 267 Kg	50 163.00 Pesos
Hidróxido de bario monohidrato:	87 657 Kg	431 441.00 Pesos
Hidróxido de bario octahidrato:	41 641 Kg	173 984.00 Pesos
Sulfato de bario grado Rayos X :	3 420 Kg	29 605.00 Pesos
Blanco fijo:	114 180 Kg	263 773.00 Pesos
Sulfato de bario grado farmacéutico:	12 Kg	125.00 Pesos
Sulfato de bario grado reactivo:	10 Kg	12.00 Pesos
Nitrato de bario:	1 977 Kg	12 683.00 Pesos
Nitrato de bario grado reactivo:	218 Kg	2 502.00 Pesos

Estos datos de importación de compuestos de bario, cuyos usos se indicaron en este capítulo, establecen la conveniencia de que se produzcan en México. Estos valores corresponden al año de 1973.

CAPITULO III

DESCRIPCION Y USOS DE LA BARITA

- 1).- Generalidades
- 2).- Propiedades físicas y químicas de la barita
- 3).- Usos generales
- 4).- Utilización de la barita en la perforación de pozos petroleros
- 5).- Producción mundial de barita por países
- 6).- Cotizaciones internacionales.

En este capítulo se presentan datos acerca de la barita, considerados de importancia, ya que este mineral es la materia prima para la obtención de todos los productos considerados en el capítulo II.

1.- GENERALIDADES.

Los minerales barita (BaSO_4) y witerita (BaCO_3) són las principales fuentes de bario, estos compuestos son necesarios en muchos procesos industriales en gran cantidad de productos. La barita es el principal y se encuentran grandes cantidades en muchas partes del mundo.

Los depósitos de barita están extensamente distribuidos en tierra cercana a rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas. Los depósitos pueden ser clasificados dentro de los tres tipos principales: vetas, bolsas, estratos, lechos y depósitos residuales así como abras.

Los depósitos de vetas son aquellos en los cuales la barita y minerales contaminantes están depositados a lo largo de fallas, grandes incisiones, juntas, planos, zonas de abras o en lechos de canales. Pueden también estar en hundimientos y estructuras hundidas en piedra caliza. Las vetas y bolsas son generalmente duras y de color gris o blanco. Tienen como contaminantes, fluorita, calcita, limonita, dolomita, cuarzo, y algunos minerales de azufre.

Las rocas aglomeradas son rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas del período Precámbrico de la época terciaria.

Los depósitos en lechos o estratos son aquellos en los cuales la barita está restringida a ciertos lechos o a una serie de lechos en rocas sedimentarias; los depósitos de este tipo contienen barita granulada, masiva o en cristales abundantes y en masas de baritas con cuarzo, con carbonatos como

calcita, dolomita, siderita o witerita. La pirita y los óxidos secundarios de fierro son contaminantes comunes. Los lechos ricos en barita son de forma lenticular que pueden aflorar abruptamente o disminuir gradualmente. El espesor puede ser de más o menos 60 - 70 metros y de longitud de dos a tres Kilometros. Las rocas de los depósitos estratificados son generalmente de la edad Paleozoica.

El origen de los depósitos de barita, hace suponer que la barita se originó como un depósito sedimentario primario o como reemplazamiento de soluciones acuosas.

Los yacimientos de barita más puros se encuentran en México y en una isla frente a las costas de Brasil.

La barita, materia prima para la elaboración de la mayoría de los compuestos de bario, se encuentra ampliamente distribuida en todo el norte y centro del territorio nacional, siendo los estados de Nuevo León, Coahuila, Jalisco, Michoacan, Tamaulipas, Chihuahua y Puebla generalmente los de mayor movimiento en este renglón.

Según las cifras preliminares de 1973 reportadas por la Cámara Minera, México es uno de los seis mayores proveedores mundiales de doce minerales:

- Primer lugar. - Fluorita y Celestina.
- Segundo " . - Azufre y grafito.
- Tercer " . - Plata, antimonio y arsenico.
- Cuarto " . - Plomo, mercurio y bismuto.
- Quinto " . - Barita.
- Sexto " . - Zinc.

Aunque existe en México un número considerable de yacimientos de este mineral, resulta difícil encontrar en la actualidad algunos que reúnan las condiciones necesarias para su posible explotación, tales como:

Calidad del mineral. - Muchos yacimientos tienen el mineral de gravedad específica inferior a 4.23, por lo que resulta incosteable trabajarla desde el punto de vista del mercado.

Localización de los yacimientos. - Es un obstáculo frecuente la falta de vías de comunicación del yacimiento a los puntos de embarque o al lugar de beneficio.

2. - PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LA BARITA.

La barita que se encuentra en el comercio tiene un aspecto muy variable que depende del tipo de yacimiento del que procede y del tratamiento a que ha sido sometido el mineral. En general es un mineral pesado que cristaliza en el sistema ortorrómbico, su color varía según las impurezas, puede ser: blanco, gris, rosa, rojo, amarillo, café, negro, verde, azul, transparente u opaco. La rayadura es blanca y tiene lustre vítreo o perlado. El peso específico de la barita pura (65.7% BaO y 34.3% SO₃) está calculada en 4.5 pero puede variar dependiendo de las impurezas. La formación de los cristales es tubular y tiene tres cruceros. La dureza es de 2.5 a 3.5 mhos. La barita es insoluble, por lo tanto se puede usar como material inerte. Su índice de refracción es de 1.636 a 1.648, tenacidad frágil. Su punto de fusión es de 1580°C.

Con excepción del sulfato de bario, las sales de bario se disuelven totalmente en ácido nítrico y parcialmente en ácido clorhídrico. El sulfato, por ser extremadamente insoluble, es utilizado para la determinación del ion bario.

El analisis químico del mineral del tipo medio tal como se recibe es el siguiente:

BaSO ₄	:	92	-	95%
SiO ₂	:	1	-	3%
Fe ₂ O ₃	:	0.2	-	2%
Al ₂ O ₃	:			0.4%

SrSO_4	:	0.1	-	2%
BaCO_3	:			1%
CaO	:	0.8	-	1.5%
H_2O	:	0.5		2%

3.- USOS GENERALES

Partiendo de baritas de calidades similares, se citan sus principales usos, los cuales varían fundamentalmente debido a la forma física presente:

a). - Barita cruda- Es la materia prima comercial, para la elaboración de los compuestos del bario.

b). - Barita molida, malla 20- En estas condiciones se utiliza en la industria del vidrio adicionándola al mismo, con objeto de reducir el punto de fusión del vidrio fundido, a causa de sus propiedades fundentes.

c). - Barita finamente molida, malla 325- La barita cruda y finamente molida es empleada para ayudar en la perforación de pozos petroleros; la tierra presente y el lodo, son eliminados del pozo, gracias a la adición de una mezcla de barita-bentonita en agua.

d). - Barita finamente molida y blanca- Aunque su uso está bastante limitado, es utilizada como carga en la industria de pintura y de tintes, ya que mejora su cuerpo al pigmento.

Dada la escasez del producto en el mercado, goza de un sobreprecio llegando a alcanzar cotizaciones del orden de 1000 pesos por tonelada. La industria hulera y los fabricantes de balatas, también recurren a este mineral, necesario en ciertas formulaciones específicas.

En ocasiones es reemplazada por blanco fijo, para productos de buena calidad.

4. - UTILIZACION DE LA BARITA EN LA PERFORACION DE POZOS-PETROLEROS.

A). - Generalidades. - Uno de los minerales no metálicos de mayor demanda mundial, es la barita. Tiene un uso muy variado en muchas industrias, principalmente la del petróleo, su uso en la perforación de pozos ha contribuido en gran parte al actual desarrollo que ha alcanzado la industria del petróleo.

En el pasado se usó una gran variedad de materiales como agentes pesados para los fluidos de perforación tales como: sulfato de estroncio, óxido de hierro, silicato amorfo, carbonato de calcio, arcilla natural y barita.

El uso de la barita como agente pesado en los fluidos de perforación fué largamente controlado por medio de patentes que expiraron en 1943. Desde este año el uso de otros minerales que no fueran baritas disminuyó rápidamente y la barita debido a su bajo costo, su alto peso específico su inactividad química y por no tener gran cantidad de impurezas ha llegado a ser el material tipo para los fluidos de perforación. En la primera época de la perforación de pozos petroleros, el total de los materiales químicos empleados en control de los fluidos de perforación, eran de origen extranjero, los conocimientos sobre esta técnica eran incipientes, las fuentes bibliográficas desconocidas y en los grandes problemas se dependía de los especialistas extranjeros.

En 1946 PEMEX se desligó de los técnicos extranjeros y depositó estos problemas en manos de técnicos mexicanos.

Uno de los factores que más han contribuido para el rápido desarrollo

de la técnica en fluidos de perforación ha sido el contar con laboratorios químicos, tanto en los campos como en las industrias que proveen los materiales utilizados en perforación.

Desde 1948 se iniciaron los primeros estudios sobre el comportamiento de los diferentes materiales químicos empleados en los fluidos de perforación, estableciendo los primeros métodos de trabajo en el laboratorio de El Plan, Veracruz, al mismo tiempo en los campos de Reynosa y Poza Rica se desarrollaron otros métodos basados también en la experiencia propia de cada uno de los encargados de esa zona.

Los materiales empleados en la perforación de pozos petroleros como fluidos se pueden dividir en seis grupos:

- a). - Baritas
- b). - Bentonitas
- c). - Reductores de viscosidad
- d). - Reductores de filtrado
- e). - Emulsificantes
- f). - Obturantes.

En la perforación de pozos, se tiene que vigilar la adición de miles de toneladas de baritas, bentonitas, arcillas y otros minerales para el sistema de fluidos de perforación. Los fluidos de agua-arcilla a menudo requieren para su mantenimiento, de dos materiales que son las bentonitas que les imparte baja viscosidad y baja la pérdida de fluidos por filtración, y la barita para aumentar la densidad del fluido. Estos dos materiales son los primeros aditivos para casi todos los fluidos de perforación; sin embargo existen

otros materiales que se usan en los fluidos de perforación como sustitutos -- parciales.

De los materiales mencionados, la barita es el material de volumen - más grande en cantidad. Se ha estimado que la barita cuenta con cerca del - 40% del valor total del fluido y la bentonita cuenta con cerca del 10 al 12%.

La cantidad de barita en la perforación varía ampliamente de acuerdo con las condiciones de operación. Se puede estimar que varía de 35 a 65% comunmente pero en ocasiones será de 20 a 80% según la zona que se esté per - forando.

Se numeran los materiales de uso común en fluidos de perforación:

a). - Sulfato de bario (barita). - Empleado para aumentar el peso espe - cífico de los fluidos de perforación.

b). - Bentonita. - Empleada para disminuir la pérdida de agua por fil - tración y suspender los cortes de la barrena.

c). - Arcillas de localización cercana al sitio de perforación, emplea - das para disminuir la pérdida de fluido por filtración y aumentar el peso es - pecífico.

d). - Arcillas especiales. - Para crear la suspensión en presencia de - agua salada, inefectivas para bajar la pérdida de agua por filtración.

B). - Especificaciones. - Alrededor del 50% de la producción de barita nacional es empleada por PEMEX en fluidos de perforación, surtiendo de - - más de una docena de clientes, el material debe cumplir con todas las especi - ficaciones señaladas en la Norma Oficial de Calidad para baritas para flui - dos de perforación. D.G.N. R-63 1968, como son:

<u>CONCEPTO</u>	<u>CANTIDAD</u>
Gravedad específica:	4.23 (mínimo)
Sólidos totales solubles como calcio:	500 ppm (máximo)

GRANULOMETRIA

Retenido en malla con abertura nominal de 0.074 mm :	3.0 % (máximo)
Retenido en malla con abertura nominal de 0.044 mm :	5.0 % (mínimo)

c). - Contaminaciones. - La barita que se emplea en los flujos de perforación es natural, por lo que generalmente se encuentra contaminada con diversas impurezas que son dañinas para las propiedades exigidas en un flujo de perforación. El daño causado siempre va en relación con la calidad y cantidad del contaminante presente en la barita.

Hay muchas sustancias contenidas en la barita natural que son perjudiciales pero aquí se nombrarán las principales encontradas en las baritas que se explotan en las diferentes zonas productoras del país.

1). - Sulfato de calcio. - Puede decirse que sea el principal contaminante si no por su cantidad si por su calidad, puede ocasionar problemas de flujo en los flujos de fase continua agua-bentonita.

2. - Carbonato de calcio. - Es el contaminante más común en la barita aún cuando es una de las sales que tienen baja constante de solubilidad empieza a ocasionar dificultades cuando se utiliza en flujos de densidad mayor de 1.8 gramos por centímetro cúbico.

3. - Cloruro de sodio. - Aunque es raro encontrarlo en los yacimientos

de baritas, se encuentra en algunos y causa algunos problemas.

4. - Arcillas. - Es el material que causa menos daño a los flujos, pero baja mucho su rendimiento y no se considera dentro del orden de contaminantes para los flujos, pero son destructivos para los implementos móviles, las bombas y el equipo en general.

5. - PRODUCCION MUNDIAL DE BARITA POR PAISES.

<u>PAISES</u>	<u>1971</u>	<u>1972</u>	<u>1973(a)</u>
Estados Unidos	738 449	816 467	874 000
Alemania Occidental	412 769	408 233	372 000
México	279 742	261 403	255 000
Italia	226 796	199 581	190 000
Irlanda	158 757	163 293	218 000
Perú	136 078	136 078	227 000
Canadá	204 117	127 006	68 000
Francia	95 254	108 862	113 000
Grecia	54 431	99 790	100 000
Marruecos	90 719	90 718	100 000
Yugoslavia	89 719	81 647	63 000
Paises Comunistas (excepto Yugoslavia)	771 107	771 107	789 000
Otros	527 654	609 494	598 000
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
TOTAL:	3 786 590	3 873 680	3 967 000

Cifras expresadas en toneladas métricas.

(a). - Cifras preliminares.

FUENTE: Commodity Data Summaries,
Bureau of Mines, U. S. A.
Dirección general de minas
y petróleo, México.

6.- COTIZACIONES INTERNACIONALES (1975)

MINERALES NO METALICOS

(DOLARES POR TONELADA CORTA)

<u>ELEMENTO:</u>	<u>ENERO</u>	<u>FEBRERO</u>	<u>MARZO</u>	<u>ABRIL</u>	<u>MAYO</u>	<u>JUNIO</u>
Barita grado químico:	29.50- 31.80	29.50- 31.80	29.50- 31.80	29.50- 31.80	29.50- 31.80	29.50- 31.80
Barita grado lodos:						
C. I. F. puerto golfo:	27.00- 28.00	27.00- 28.00	27.00- 28.00	17.00- 28.00	17.00- 28.00	17.00- 28.00
Medio puente frontera:	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00
Barita molida en humedo:	60.00 80.00	60.00 80.00	60.00 80.00	60.00 80.00	60.00 80.00	60.00 80.00
Barita molida en seco:	71.00- 72.00	71.00- 72.00	71.00- 72.00	71.00- 72.00	71.00- 72.00	71.00- 72.00
-----	<u>JULIO</u>	<u>AGOSTO</u>	<u>SEPTIEMBRE</u>	<u>OCT.</u>	<u>NOV.</u>	<u>DICIEMBRE</u>
Barita grado químico :	40.00- 60.00	40.00- 60.00	40.00- 60.00	40.00- 60.00	40.00- 60.00	40.00- 60.00
Barita grado lodos:						
C. I. F. puerto golfo:	22.00- 28.00	22.00- 28.00	22.00- 28.00	19.00- 28.00	19.00- 28.00	19.00- 28.00
Medio puente frontera:	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00	17.50- 22.00
Barita molida en humedo:	60.00- 80.00	60.00- 80.00	60.00- 80.00	60.00- 80.00	60.00- 80.00	60.00- 80.00
Barita molida en seco:	71.00- 78.00	71.00- 78.00	71.00- 78.00	71.00- 78.00	71.00- 78.00	71.00- 78.00

Fuente: Metals Week, Engineering & Mining Journal.
Investigación directa.

CAPITULO IV

PRODUCCION Y EXPORTACION DE BARITA EN MEXICO

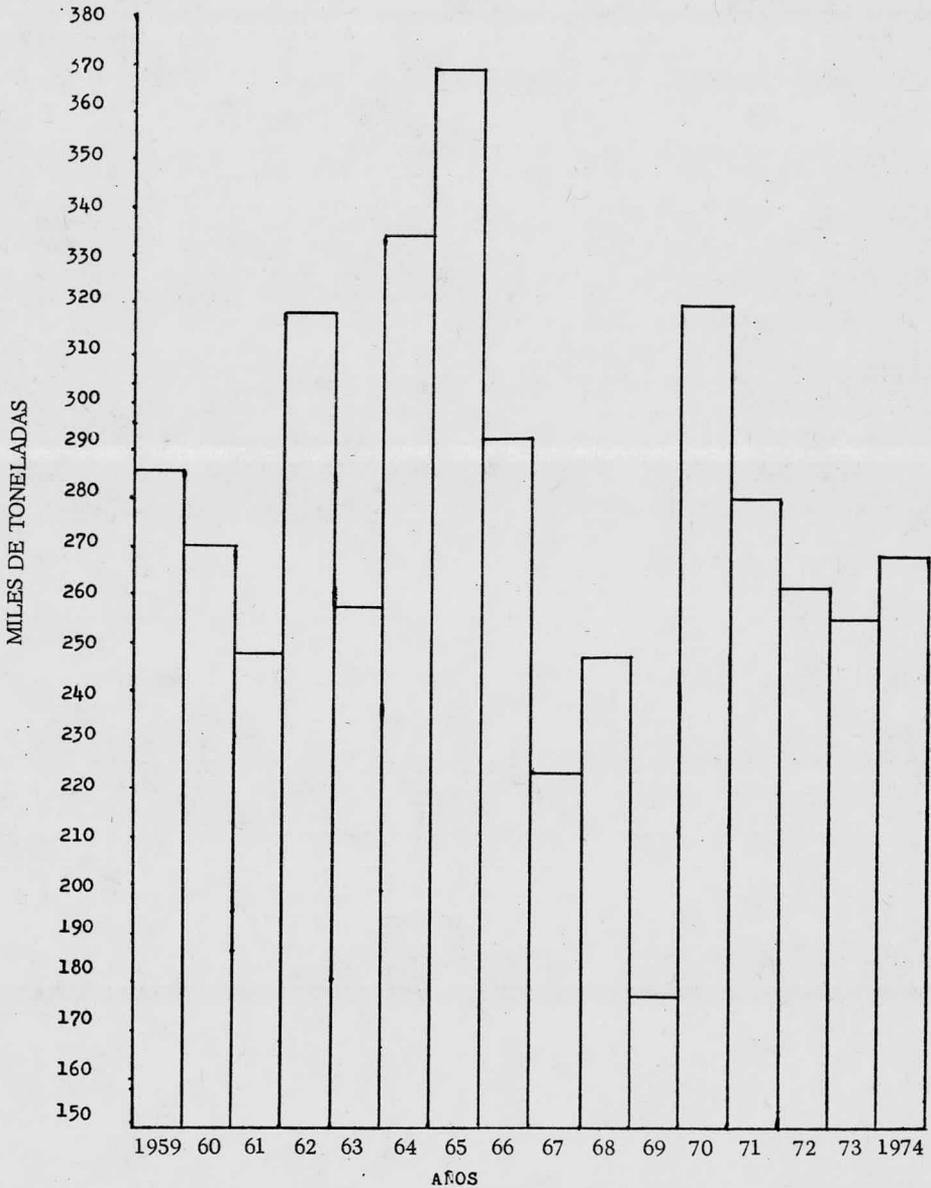
- 1).- Volumen y valor de la producción de barita en México, gráfica.
- 2).- Producción de barita por estados y municipios en la República Mexicana.
- 3).- Industrias Mexicanas productoras de barita
- 4).- Exportación de barita Mexicana, gráfica.

1). - VOLUMEN Y VALOR DE LA PRODUCCION DE BARITA EN MEXICO

<u>AÑO</u>	<u>CANTIDAD TONELADAS</u>	<u>VALOR MILES DE PESOS</u>	<u>PESOS POR TONELADA</u>
1960	270 757	37 906	140
1961	248 708	34 819	140
1962	318 138	44 539	140
1963	256 594	35 923	140
1964	334 044	46 766	140
1965	368 342	57 443	160
1966	291 584	50 684	174
1967	223 280	43 259	194
1968	246 584	47 767	194
1969	176 921	34 278	194
1970	319 092	70 972	222
1971	279 742	72 132	258
1972	261 402	67 822	260
1973	255 000	70 125	275
1974	268 000	-	-

Fuente: Dirección de Estadística
Secretaría de Industria y
Comercio.

PRODUCCION DE BARITA EN MEXICO



2). - Producción de Barita por Estados y Municipios en la República Mexicana.

ESTADOS	MUNICIPIOS	1971 (tons)	1972 (tons)	1973 (tons)
Coahuila	Castaños	4 409	2 243	6 126
	Múzquiz	37 304	36 452	46 280
	Saltillo	24 886	25 401	23 788
	total	<u>66 599</u>	<u>64 096</u>	<u>76 194</u>
Chihuahua	Buenaventura	53	-	-
	Coyame	375	1 230	2 098
	Julimes	14 200	6 298	4 207
	total	<u>14 628</u>	<u>7 528</u>	<u>6 305</u>
Durango	Cuencame	-	-	284
	Tepihuanes	50	-	-
	Mapimí	204	26	1 043
	total	<u>254</u>	<u>26</u>	<u>1 327</u>
Guerrero	Quechultenango	2 207	-	-
Jalisco	Tecolotlán	-	-	153
Michoacán	Aguililla	54 734	-	-
	Calcomán	74 521	115 252	100 954
	total	<u>129 255</u>	<u>115 252</u>	<u>100 954</u>
Nuevo León	Galeana	66 304	73 271	69 280
	Linares	64	235	686
	total	<u>66 368</u>	<u>73 506</u>	<u>69 966</u>
Puebla	Tehuiztingo	428	314	-
Zacatecas	Mazapil	-	680	357

DATOS DE LA DIRECCION GENERAL DE
MINAS Y PETROLEO Y COMISION DE
FOMENTO MINERO, S. P. N.

3). - INDUSTRIAS MEXICANAS PRODUCTORAS DE BARITA.

- Barita de Apatzingan S. A. Paseo de la Reforma 116-704, México 5 D. F.
Tel: 535-0449.
- Barita de Muzquiz S. A. Morelos y Fuente, Piedras Negras, Coahuila.
- Barita Regiomontana S. A. Edificio Santos, Despacho 626, Monterrey --
Nuevo León, Tel: 46-3670.
- Alquimia Mexicana S. de R. L. Calle Juárez sin número, San Lorenzo Tetlix-
tac, Apartado Postal 7-843, México 7, D. F. -
Tel: 533-3964 y 533-3965.
- Casa Holck S. A. Matamoros Oriente 409, Monterrey, Nuevo -
León, Apartado Postal 1, Tel: 43-2000
- Comreno S. A. Palma Norte 513-601, México 1, D. F. - -
Tel: 510-3810 y 513-0849.
- Curtin de México S. A. de C. V. Antonio Maura 29, Colonia Moderna, México
13, D. F. Tel: 530-3160 con 10 líneas.
- Metal-química Mexicana S. A. Insurgentes Sur 1700, 5° Piso, México 20, -
D. F. Tel: 524-4903.
- J. T. Baker S. A. de C. V. Plomo 2 Fraccionamiento Esfuerzo Nacional-
Xalostoc, Estado de México, Tel: 569-3900
con 3 líneas.
- entas Técnicas S. A. Tecpal 150, México 16, D. F. Tel: 561-0311
y 561-1283.

4). - Exportación de Barita Mexicana:

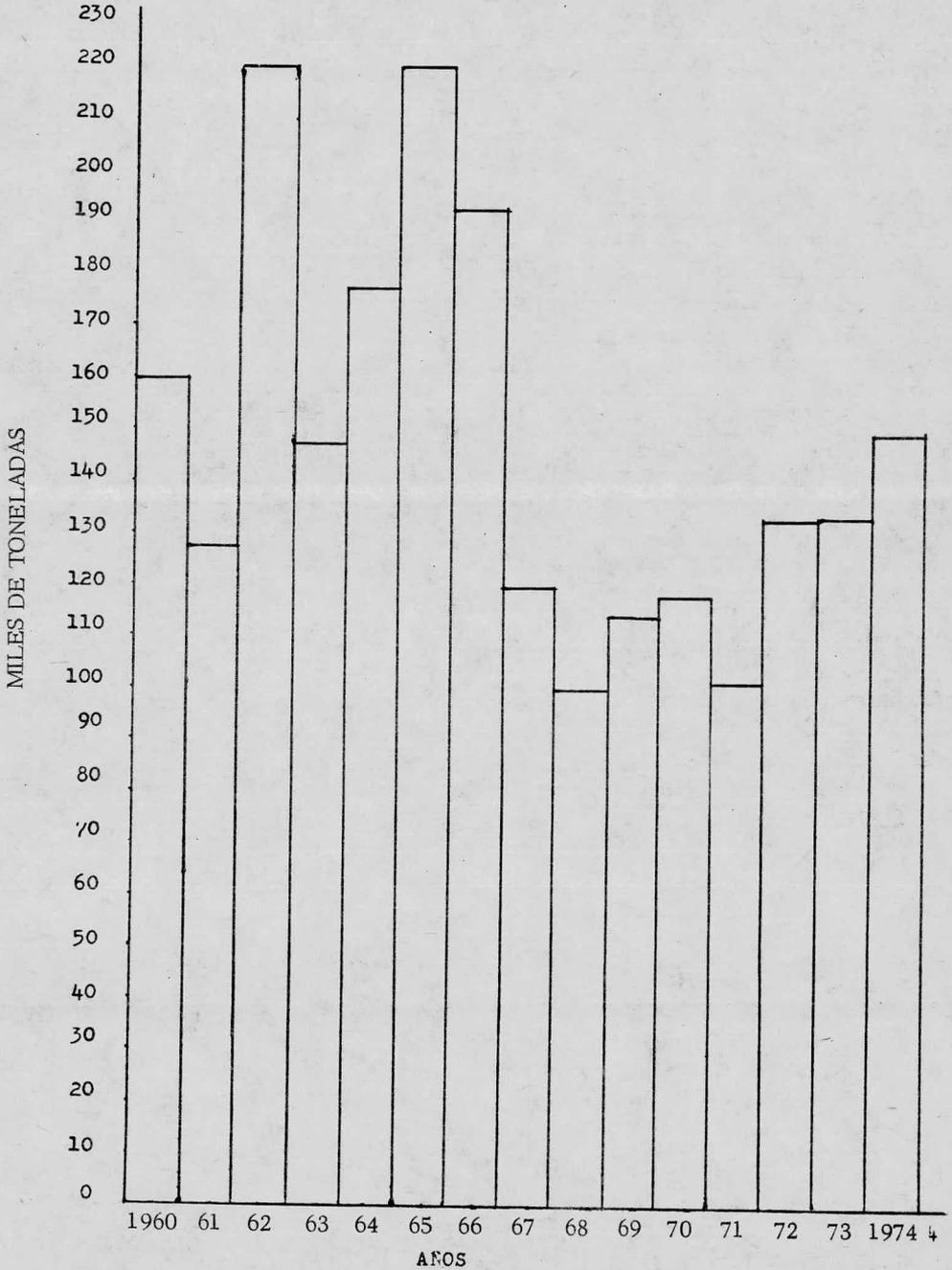
<u>AÑO</u>	<u>CANTIDAD TONELADAS</u>
1960	158 588
1961	126 655
1962	219 741
1963	146 688
1964	177 055
1965	219 534
1966	191 561
1967	119 162
1968	99 371
1969	113 502
1970	117 349
1971	100 691
1972	132 263
1973	132 500
1974	149 500

Fuente: Dirección General de Estadística, S. I. C.

Cámara Minera de México.

La Economía Mexicana en cifras (1974)

EXPORTACION DE BARITA



CAPITULO V

UTILIZACION DE LA BARITA EN LA PRODUCCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO

- 1). - Métodos de obtención generales.
- 2). - Método de obtención de peróxido de hidrógeno a partir de barita.
- 3). - Determinación de la capacidad.
- 4). - Balance de materia.
- 5). - Diagrama de flujo.
- 6). - Importación de peróxido de hidrógeno, gráfica.
- 7). - Principales usos del peróxido de hidrógeno.
- 8). - Industrias mexicanas productoras de peróxido de hidrógeno.

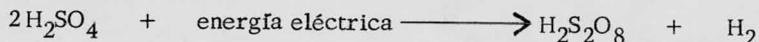
1. - METODOS DE PRODUCCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO.

Antes de 1910, casi todo el peróxido de hidrógeno se hacía por reacción de peróxido de bario con ácido sulfúrico diluido. El peróxido de hidrógeno producido por este método suele tener una concentración de 3 a 7.5%, pero puede concentrarse por destilación al vacío. Aunque este método se emplea todavía, ha sido sustituido por el procedimiento electrolítico, más fácil de realizar en forma continua y por el método de la autooxidación.

En el proceso de Peróxidos Inorgánicos, que es una modificación del antiguo proceso del peróxido de bario, se obtiene peróxido de hidrógeno de una pasta acuosa de peróxido de bario por carbonatación. El carbonato de bario se calcina y reóxida a peróxido. Este proceso se tratará posteriormente en forma más amplia.

Método electrolítico. - Inventado en Alemania por Pietzsch y Adolph durante la segunda guerra mundial; en la práctica se emplean tres variantes:

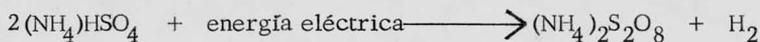
a). - Procedimiento del ácido persulfúrico. Este procedimiento es la electrólisis de una solución de ácido sulfúrico para producir ácido persulfúrico, en presencia de ácido sulfúrico en exceso:



Después de la electrólisis se concentra la solución, y con la concentración creciente se hidroliza el ácido persulfúrico y da peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico:



b). - Procedimiento del persulfato amónico. - Este procedimiento es la electrólisis del sulfato de amonio en solución de ácido sulfúrico en exceso:

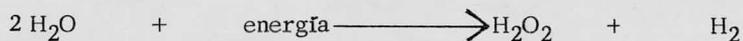


Luego se concentra el persulfato de amonio, el cual, a medida que progresa la concentración, se hidroliza y da peróxido de hidrógeno según esta ecuación:



c). - Procedimiento del persulfato de potasio. - En este procedimiento se electroliza una solución de sulfato amónico en presencia de ácido sulfúrico en exceso, como en el procedimiento del persulfato de amonio.

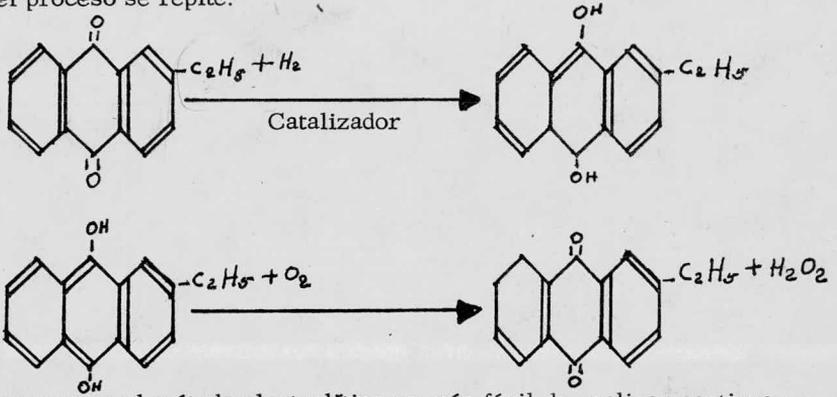
Los tres procedimientos se reducen a la oxidación de una molécula de agua a expensas de otra que es reducida:



Proceso de Autooxidación. - Desde hace más de 75 años se sabe que ciertos compuestos orgánicos producen peróxido de hidrógeno por oxidación. La concesión de una patente británica a base de el trabajo del alemán Pfeider fué uno de los primeros reconocimientos de la importancia industrial de la oxidación de la antrahidroquinona, para fabricar peróxido de hidrógeno; actualmente se ha comprobado que la 2-etil-antraquinona es la sustancia autooxidable más apropiada.

En el proceso industrial la 2-etil-antraquinona se hidrogena en presencia de un catalizador para obtener el 2-etil-alquilol. El catalizador se separa por filtración de la solución, que entonces se óxida por oxígeno o aire. La oxida

ción de la forma 2-etil-antraquinol regenera la forma quinona y produce peróxido de hidrógeno, la solución orgánica de la 2-etil-antraquinona, después de extraer con agua el peróxido de hidrógeno, vuelve al ciclo para el paso de hidrogenación y el proceso se repite:



A pesar que el método electrolítico es más fácil de realizar continuamente, actualmente la energía eléctrica en México ya no es tan barata como para seguir costearlo este procedimiento. El método de autooxidación es un proceso en el cual la mayor parte de la materia prima, los catalizadores y los disolventes son de importación. Por lo que se propone considerar la conveniencia de la reinstalación del método de peróxido de bario.

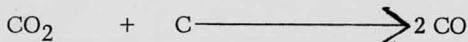
2. - METODO DE OBTENCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO A
PARTIR DE BARITA.

El único proceso de peróxido de bario del cual se conocen las particularidades es el de Kalichemie en Honningen, Alemania. La planta es algo vieja y ~~las operaciones deben ser sustancialmente modificadas en una moderna instalación.~~ Como sea, en ausencia de otra información, será descrita brevemente. La capacidad de producción es de alrededor de 2000 a 3000 toneladas métricas por año de peróxido de hidrógeno calculada como 30% de solución, más 3000 a 4000 toneladas de peróxido de bario. Las operaciones son las siguientes:

Barita en polvo con 94% de sulfato de bario se mezclan con carbón en polvo y se reducen a sulfuro de bario en un horno revolvedor (ver diagrama). Dos tercios del carbón requeridos se mezclan con barita y el tercio sobrante se adiciona en el horno revolvedor con aire a contracorriente en la carga sólida, la reacción es:



En la presencia de carbón sólido, poco CO_2 es formado:



La máxima temperatura que se alcanza en el horno es de 1000 °C. El producto de salida se enfría en un revolvedor cilíndrico con parte del aire requerido para la combustión.

Se obtiene de 65 a 80% de sulfuro de bario soluble en agua de consistencia sólida, el más alto contenido o rendimiento ha sido obtenido con cenizas de carbón.

Para producir 100 toneladas de sulfuro de bario al 100% fuerón requeridas 170 toneladas de barita y un total de 40 toneladas de carbón.

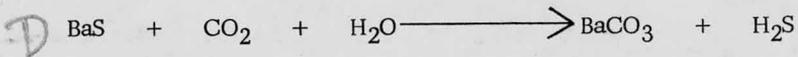
B El sulfuro de bario horneado es pasado a los enfriadores a 100-150°C, y después transferido a los tanques de lechado **e** extracción.

La extracción es llevada a contracorriente en grupos de tanques de acero blando; cada grupo consta de cuatro tanques cada uno conteniendo 1.5 toneladas métricas de carga del horno.

La solución más saturada es puesta en un horno fresco y la solución relativamente exhausta, en un horno con agua fresca. En cada paso de la extracción la solución es calentada a 60°C con vapor saturado y después de 4 a 5 horas, el licor es bombeado hacia afuera después que el sólido se sedimenta.

El residuo, conteniendo entre 5 y 6% de sulfuro de bario, en base seca se desecha.

D El carbonato de bario se precipita del licor, conteniendo 180 g/l de sulfuro de bario, en grupos de recipientes de hierro puro, cilíndricos; cada recipiente tiene un volúmen de 12 metros cúbicos. La reacción es:



Cada grupo otra vez, consiste de cuatro tanques, los tres primeros conteniendo solución y el cuarto actuando como separador.

La solución más vieja es tratada con dióxido de carbono fresco, que se pasa a la segunda solución más vieja y finalmente a la solución más nueva. Cada solución está en contacto con el CO₂ por 6 a 9 horas, 2 a 3 horas en cada paso de la operación, la cual le son quitados todos los compuestos sulfurados de la solución. El gas de salida analizado tiene alrededor de 90% de H₂S y 10% de

CO₂, que se óxida parcialmente con aire para recobrar el sulfuro.

El carbonato de bario en los recipientes de precipitación es pasado a los filtros rotatorios al vacío.

El filtrado se regresa a los tanques de extracción y la torta húmeda se seca en un secador rotatorio de gas y aire.

El producto seco analizado contiene de 98 a 99% de carbonato de bario y un total de sulfuros de 0.8 a 1.2 calculado como sulfato de bario. Para reducción a óxido de bario, el carbonato de bario fué mezclado en un molino, con carbón conteniendo de 0.03 a 0.05 de cenizas en una proporción de 1 parte de carbón con ceniza por 10 partes de carbonato de bario.

La mezcla se pasa a una batería de retortas con calentamiento externo, con salida para gases, este gas contiene de 18 a 20% de CO₂ el resto es CO. Cada retorta consiste de un tubo vertical de 4 metros de largo y 20 cm de diámetro interno, rodeado de piedras resistentes a los ácidos. Cada carga que originalmente contenía 70 Kg de mezcla y cerca de 50 Kg después de calcinada, fué calentada por 12 horas a 1200°C y entonces goteada sin enfriar a un recipiente de acero en movimiento. El producto contiene de 93 a 94% de óxido de bario. Se utilizo cerca de una tonelada de carbón, por tonelada de óxido de bario producido.

La peroxidación se logra en revolvedores cilíndricos de fierro puro, con calentamiento exterior de gas, a los cuales se les introduce aire precalentado, este aire se calienta entre 150 y 200°C en un cambiador de calor, puesto en el tubo de escape del horno de clacinación. Este aire se pasa sobre tres toneladas métricas de carga de óxido de bario a 1000 m³/h a través de filtros de bolsas.

Se considera que la temperatura de la carga es de 300°C, al empezar la -

- 4 -

acción del oxígeno que es completamente removido del aire. La reacción se completa de 14 a 16 horas dejando un producto que tiene los siguientes porcentajes de análisis:

BaO ₂	:	87-88%	SiO ₂	:	0.2-0.3%
BaCO ₃	:	3-5 %	Al ₂ O ₃	:	0.1-0.2%
BaSO ₄	:	1-1.5%	Fe	:	0.02%

Después del enfriamiento, el producto ^{es} ~~fué~~ sedimentado en un molino para ser pasado por un tamiz ^J de 100 mallas por cm y pasados a un mezclador para obtener calidad uniforme.

Para formar el peróxido de hidrógeno, el peróxido de bario ^K ~~fué~~ añadido en un recipiente equipado con una espiral enfriadora y un agitador, primero 1.4 metros cúbicos de agua y 2 toneladas métricas de peróxido de bario, 70% de ácido sulfúrico conteniendo 5% de ácido fosfórico y 5% de ácido clorhídrico.

El tiempo de reacción ^{es} ~~fué~~ de dos y media a tres horas con suficiente agua para mantener la concentración de peróxido de hidrógeno formado, alrededor del 6%, se mantuvo la temperatura entre 30 y 35°C con agua fría. Después que la reacción fue completa, ^{NO OH} ~~fué~~ agregado hidróxido de sodio, para llevar el pH final cerca de 4.

El peróxido de hidrógeno producido del peróxido de bario ~~fué~~ de alrededor del 90%.

3). - DETERMINACION DE LA CAPACIDAD.

La capacidad de la planta se deberá fijar tomando en cuenta, las importaciones de peróxido de hidrógeno así como la producción de ~~barita~~ *2-Etilantraquinona* en México - desde 1968.

Se empleó el método de los mínimos cuadrados para determinar la tendencia que representa la importación de peróxido de hidrógeno en años pasados y proyectar la demanda hacia el futuro.

También se utilizó para determinar la producción de ~~barita~~ *Antra* hacia el futuro. La proyección se hizo para el año de 1982.

Suponiendo que la planta entraría en operación con 100% de capacidad en dicho año.

La ecuación base para este método es:

$$\ln Y = a + bX \quad (1)$$

En donde Y son Kilogramos para la importación de peróxido de hidrógeno y toneladas para la producción de barita. X representa los años, a y b son -- constantes de proporcionalidad:

$$\sum \ln Y = aN + b \sum X \quad (2)$$

$$\sum X \ln Y = a \sum X - b \sum X^2 \quad (3)$$

Sustituyendo (2) en (3) y despejando:

$$a = \frac{(\sum \ln Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum X \ln Y)}{N(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

$$b = \frac{N \sum X \ln Y - (\sum X)(\sum \ln Y)}{N(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

53
etil-Antra

6 -

A) - Tendencia de producción de ~~barita~~ en México: (1960 = 0)

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>ln Y</u>	<u>X²</u>	<u>X ln Y</u>
8	246.6	5.50	64	44.00
9	176.9	5.17	81	46.53
10	319.1	5.76	100	57.60
11	279.7	5.63	121	61.93
12	261.4	5.56	144	66.72
13	255.0	5.53	169	71.82
<u>14</u>	268.0	<u>5.58</u>	<u>196</u>	<u>78.12</u>
77		38.73	875	426.79

$$a = \frac{(38.73)(875) - (77)(426.79)}{7(875) - (77)^2} = 5.2343$$

$$b = \frac{7(426.79) - (77)(38.73)}{7(875) - (5929)} = 0.0271$$

Sustituyendo en la ecuación (1) :

$$\ln Y = a + bX$$

$$\ln Y = 5.2343 + 0.0271 (22) \quad X = 22 \text{ para } 1982$$

$$\ln Y = 5.8305$$

$$\log Y = 2.535$$

$$Y = 342.8$$

etil-Antraquinona

Por lo tanto, la producción de ~~barita~~, según la tendencia esperada será-

de: 342 800.00 toneladas

(ver gráfica)

7 -

B). - Tendencia de importación de peróxido de hidrógeno:

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>ln Y</u>	<u>X²</u>	<u>X ln Y</u>
8	9.849	2.285	64	18.28
9	5.163	1.640	81	14.76
10	0.700	1.944	100	19.44
11	8.284	2.112	121	23.23
12	2.259	0.814	144	9.76
<u>13</u>	<u>23.447</u>	<u>3.151</u>	<u>169</u>	<u>40.96</u>
63		11.946	679	126.44

Sustituyendo en las fórmulas para encontrar las constantes:

$$a = \frac{(11.946)(679) - (63)(126.44)}{6(679) - (63)^2} = 1.38676$$

$$b = \frac{6(126.44) - (63)(11.946)}{6(679) - (63)^2} = 0.05752$$

Sustituyendo en la ecuación (1) :

$$\ln Y = a + b X$$

$$\ln Y = 1.38676 + 0.05752 (22) \quad X = 22 \text{ para } 1982$$

$$\ln Y = 2.6522$$

$$\log Y = 1.15313$$

$$Y = 14.23$$

Por lo tanto, la importación de peróxido de hidrógeno esperada para ----

1982 será de :

14 230 Kg.

(ver gráfica)

Se tiene entonces:

1. - Producción de ~~barita~~ ^{Petli - antraquinona}, según la tendencia esperada, es de:

342 800,00 toneladas (para 1982)

2. - Importación de peróxido de hidrógeno, tendencia esperada para 1982:

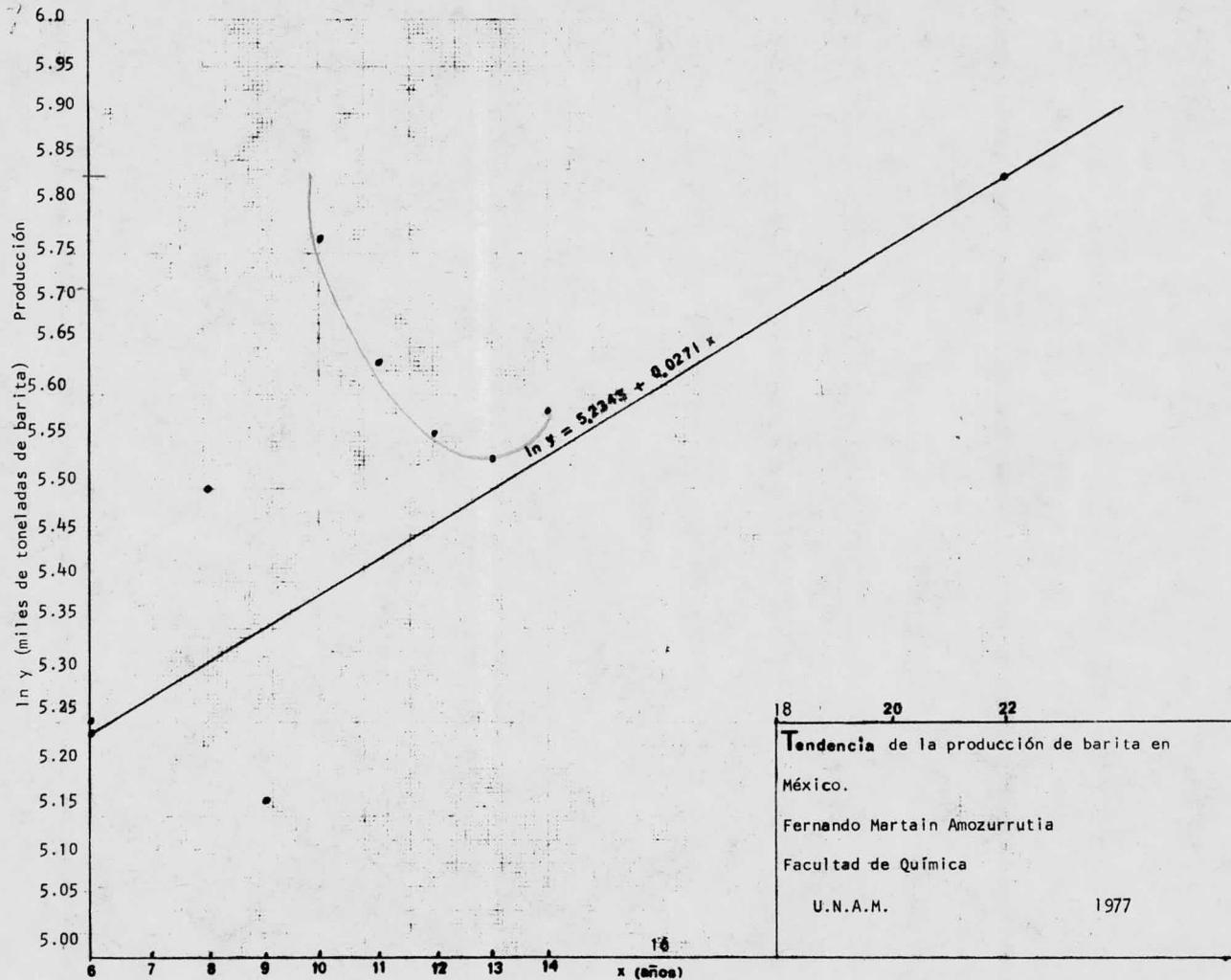
14 230.00 Kg.

Este valor, en sí, viene a ser de menos utilidad, ya que una producción de este tipo no implicaría económicamente hablando la factibilidad de llevarla a cabo.

3. - La capacidad de producción de el método de obtención descrito es de alrededor de 2000 a 3000 toneladas métricas/año de peróxido de hidrógeno calculada como 30% de solución.

Por lo tanto, se considera que:

1. - Se utilizará la capacidad de este método de obtención.
2. - Las operaciones deben ser sustancialmente modificadas en una moderna instalación.
3. - Es necesario investigar experimentalmente, reacciones, catalizadores y - equipo con el fin de reducir costos y pasos en este proceso.



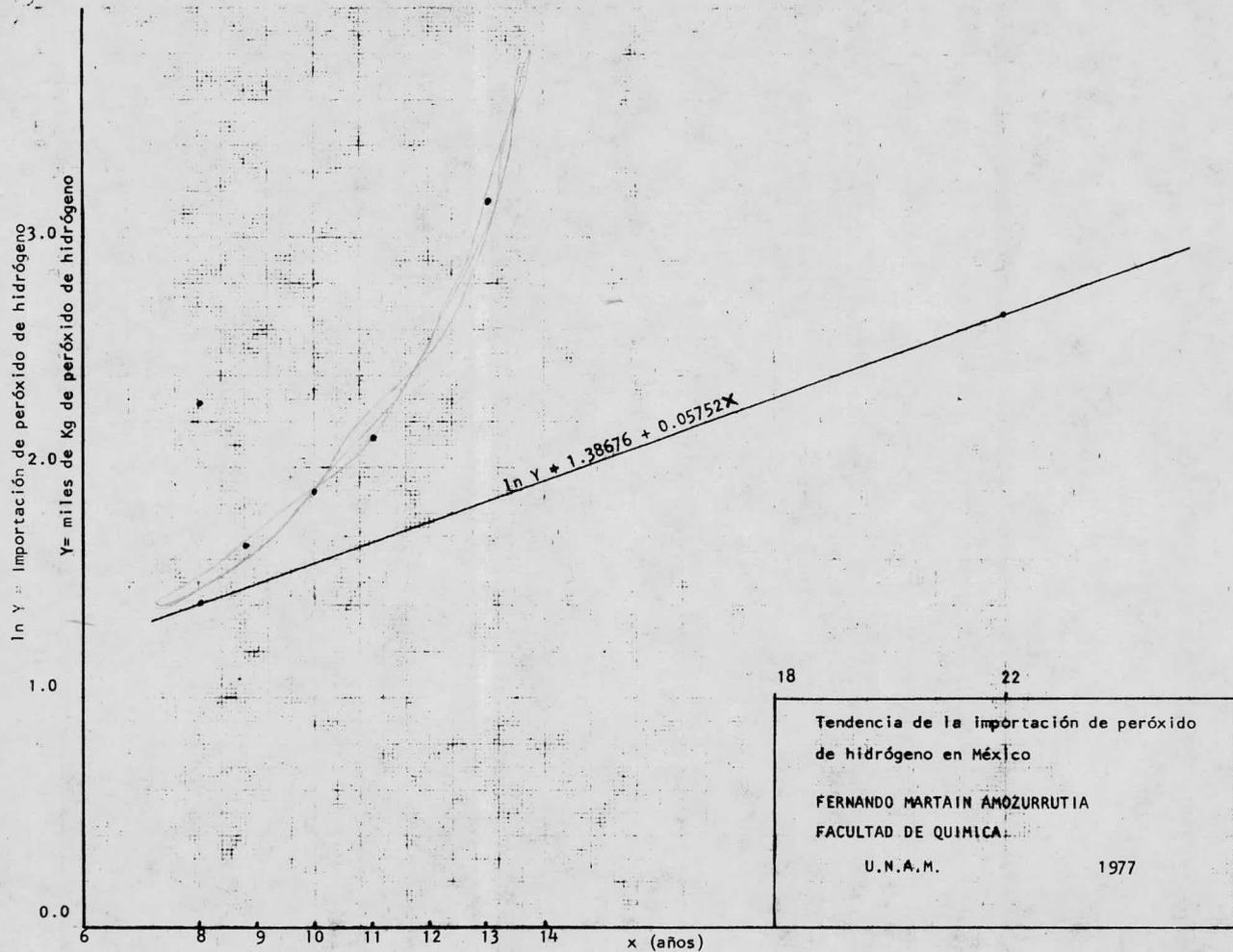
8 20 22

Tendencia de la producción de barita en México.

Fernando Mertain Amozurrutia

Facultad de Química

U.N.A.M. 1977



9 -

4. - BALANCES DE MATERIA.

Se considera que será necesario producir 2000 toneladas de peróxido de hidrógeno, este dato aunque algo exagerado con respecto a la importación del mismo, se justifica, ya que es un producto que tiene mucho mercado y por lo tanto aplicaciones.

Suponiendo que la planta trabajara 300 días al año, se tiene:

$$\frac{2000 \text{ ton/año}}{300 \text{ días/año}} = 6.7 \text{ ton/día}$$

Si se trabajan tres turnos de 8 horas cada uno, dá:

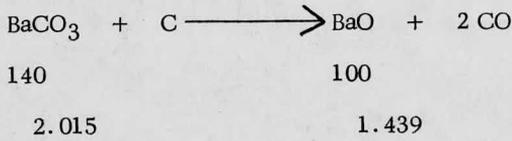
$$\frac{6.7 \text{ ton/día}}{24 \text{ h/día}} = 0.2792 \text{ ton/h}$$

Tomando como base la producción de 0.28 toneladas de peróxido de hidrógeno, por hora, los balances son:

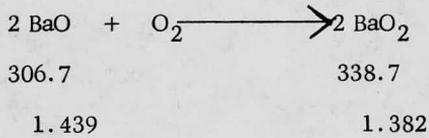
ENTRA	SALE
1. - En el horno revolvedor:	
3.0 ton de baritas	1.765 ton de BaS
<u>0.706</u> ton de carbón	<u>1.941</u> ton de CO
3.706 toneladas	3.706 toneladas
2. - En los tanques de extracción y precipitación:	
1.765 ton de BaS	2.015 ton de BaCO ₃
0.458 ton de CO ₂	0.347 ton de H ₂ S
<u>0.188</u> ton de Agua	<u>0.049</u> ton de CO ₂
2.411 toneladas	2.411 toneladas

- 11 -

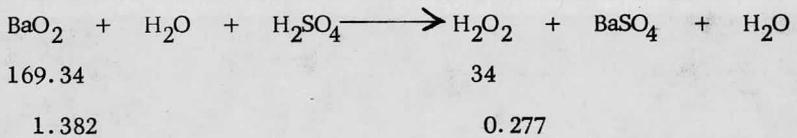
3.- Para las baterías de retortas:



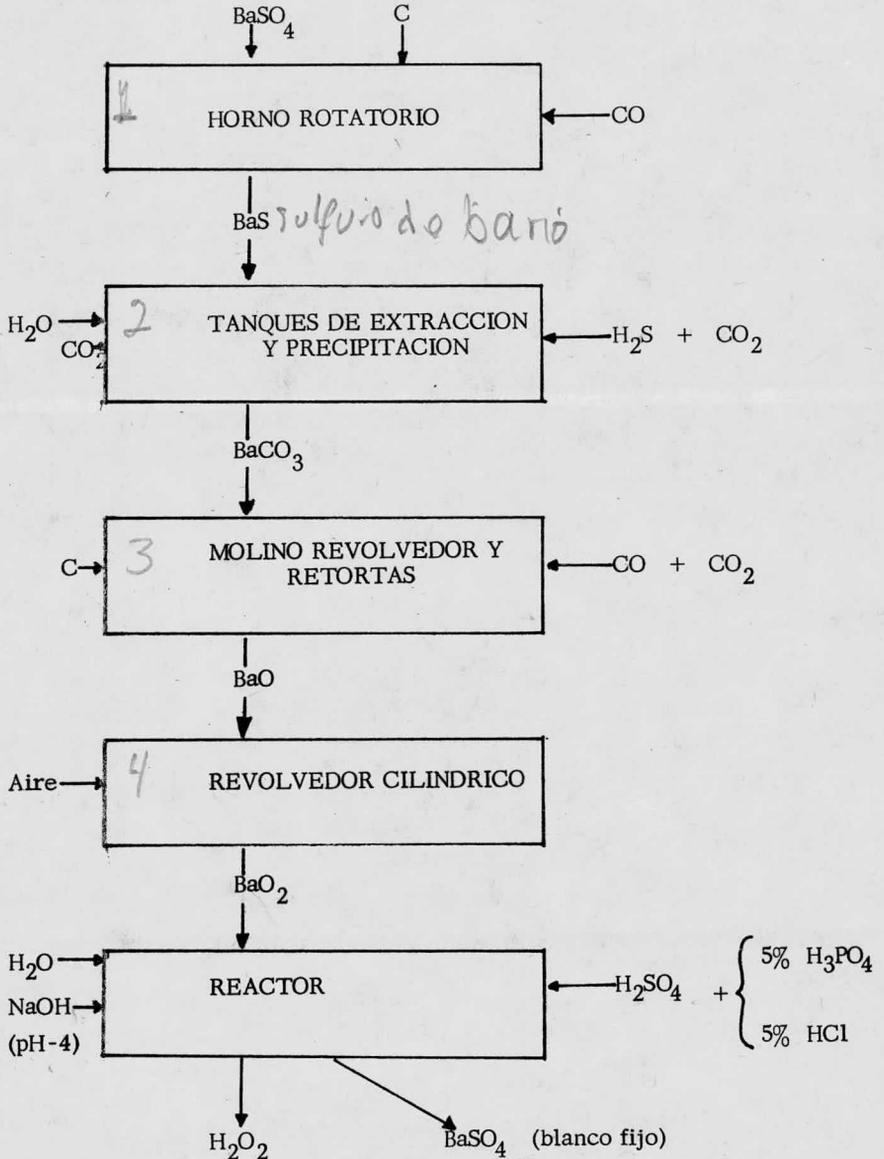
4.- Para el revolovedor cilíndrico:

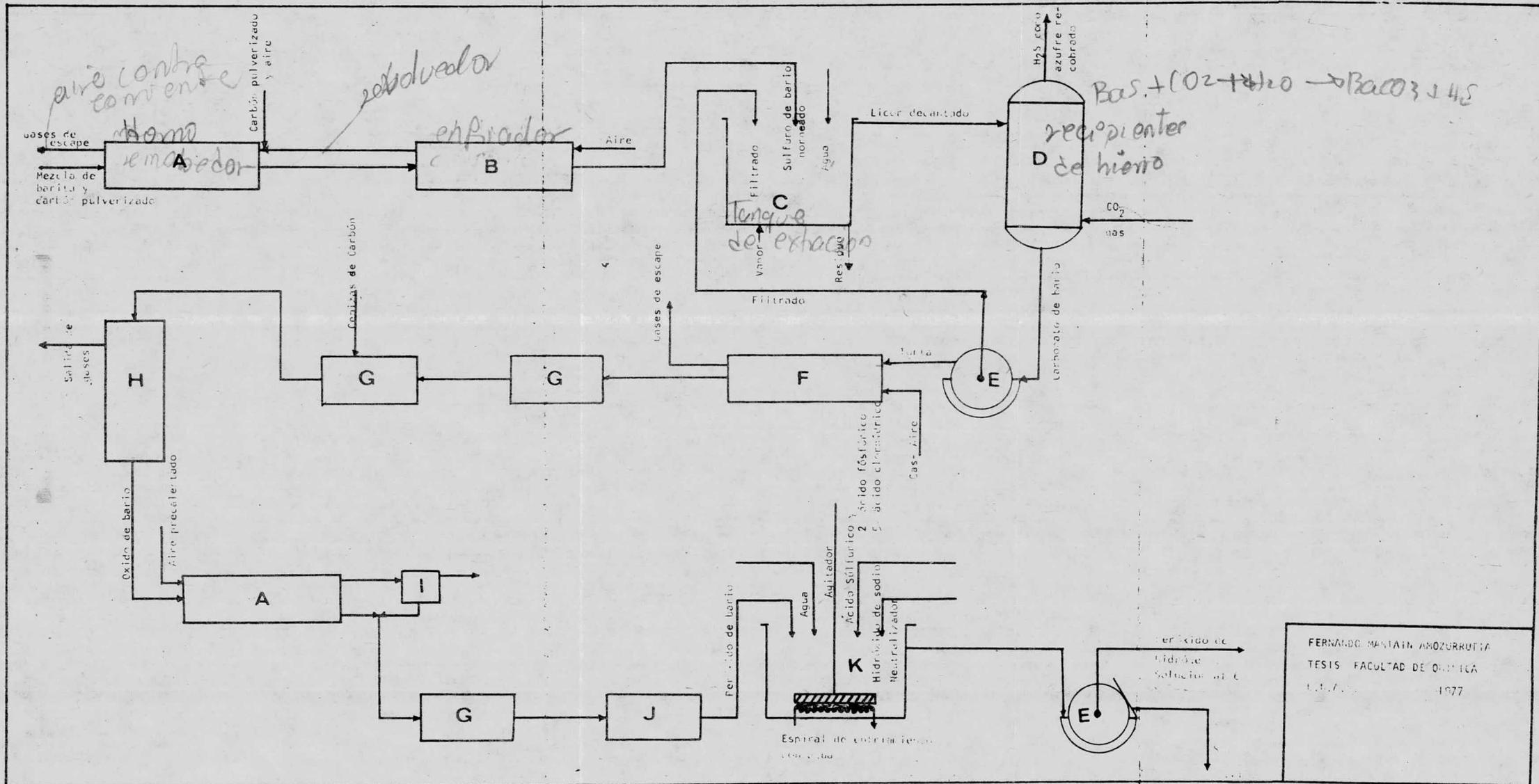


5.- Para el reactor:



5. - DIAGRAMA DE FLUJO.





FLUJO DE FLUIDOS PARA LA OBTENCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO POR EL PROCESO DE BARITA

LISTA DEL EQUIPO

SIMBOLO	EQUIPO	CAPACIDAD
A	2 hornos rotatorios	4 ton/h
B	1 enfriador	4 ton/h
C	12 tanques de extracción	1.5 ton/h
D	12 tanques de precipitación	12 m ³
E	4 filtros rotatorios al vacío	2 ton/h
F	1 secador rotatorio	4 ton/h
G	2 molinos mezcladores	4 ton/h
H	30 retortas verticales	70 Kg
I	3 filtros de bolsas	3 ton/h
J	1 tamiz	100 mallas/cm ²
K	1 recipiente con una espiral enfriadora y un agitador (Reactor)	5 ton

Este equipo y sus consiguientes capacidades fueron tomadas de el método de obtención descrito y como se indicó, deben ser modificados en una instalación moderna.

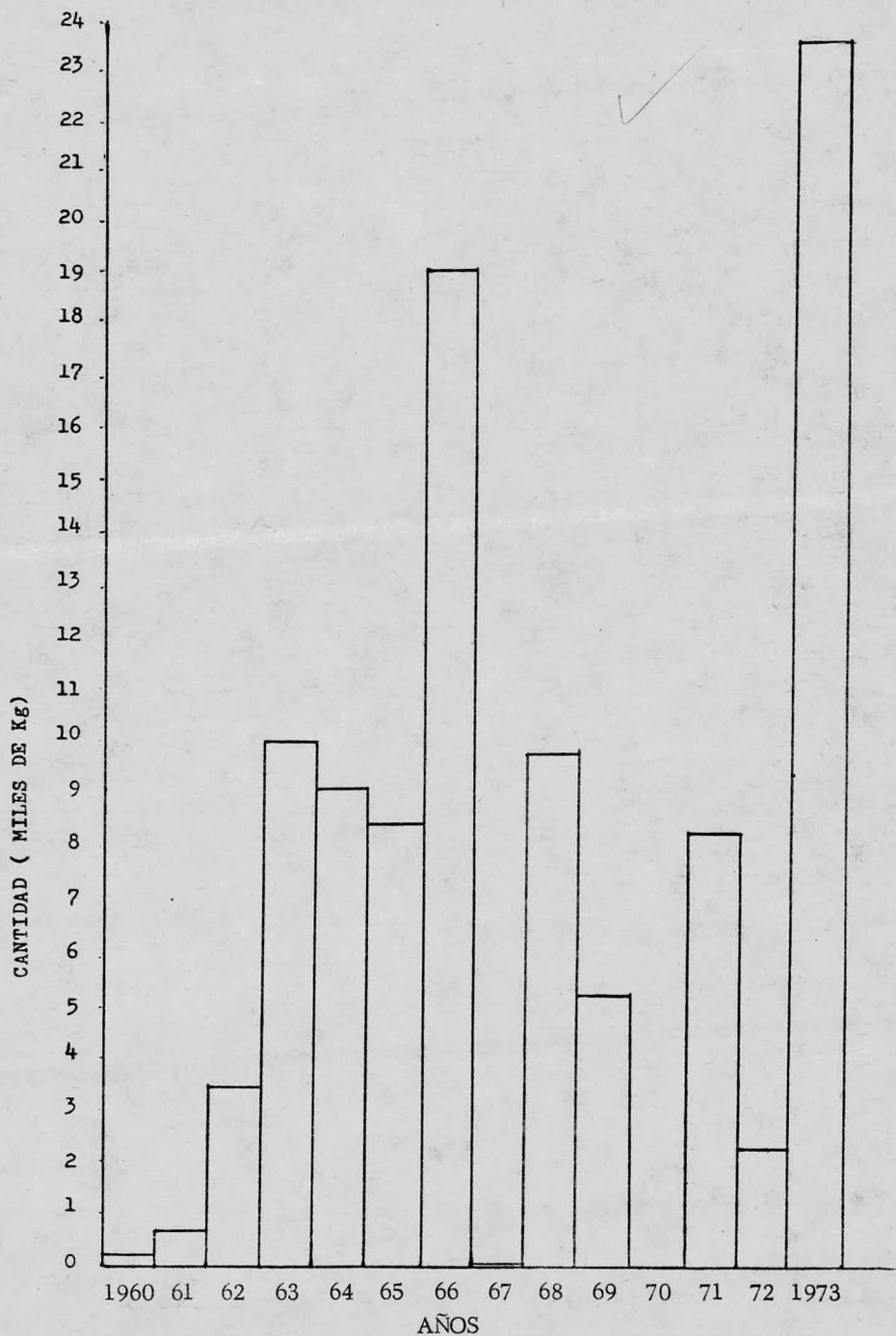
Los símbolos empleados para designar cada aparato está indicados en el diagrama de flujo de fluidos.

$$\begin{array}{r} 32 \\ 2 \overline{) 65} \\ \underline{05} \\ 10 \end{array} \quad \begin{array}{r} 13 \\ 5 \overline{) 65} \\ \underline{15} \end{array}$$

6). - IMPORTACION DE PEROXIDO DE HIDROGENO.

<u>AÑOS</u>	<u>CANTIDAD KILOGRAMOS</u>	<u>PESOS</u>
1959	528	9 382
1960	194	5 040
1961	709	10 546
1962	3 427	11 035
1963	10 068	34 205
1964	9 137	33 168
1965	8 522	37 767
1966	19 094	47 768
1967	17	398
1968	9 849	30 811
1969	5 163	13 715
1970	7	394
1971	8 284	46 091
1972	2 259	13 044
1973	23 447	146 357

IMPORTACION DE PEROXIDO DE HIDROGENO



7. - PRINCIPALES USOS DEL PEROXIDO DE HIDROGENO.

El peróxido de hidrógeno es uno de los compuestos químicos industriales que tienen más aplicaciones. Se le conocen numerosos usos industriales que -- pueden aumentar todavía más si se descubre una fuente relativamente barata. --

Debido a su acción no destructiva, sustituye al cloro en el blanqueo de fibras tex tiles delicadas, pelos, pieles, lana, algodón fino, rayón, seda, paja y madera.

Junto con el hidrato de hidrazina, el metanol y los hidrocarburos, se em plea como propulsor en motores de aeroplanos, torpedos y submarinos, y en con junción con el permanganato sódico o potásico para el lanzamiento de proyecti- - les cohetes.

También se utiliza mucho en la fabricación de peróxidos orgánicos que - sirven en numerosos procesos industriales. El interés por el peróxido de hidró- geno como líquido de propulsión continúa en aumento. Esta aplicación compren- de su uso en turbinas, unidades de lanzamiento de cohetes para aeronáutica y co mo energía auxiliar para helicópteros y submarinos. Se ha descrito el uso del - peróxido para producir vapor para las turbinas y para calefacción. El uso cre- - ciente del peróxido de hidrógeno en la manufactura de productos químicos orgáni- cos en estos últimos años indica que su potencial de desarrollo en este campo es muy grande.

La epoxidación de aceites produce plastificantes y estabilizantes de plás- icos, y la hidroxilación de compuestos etilénicos promueve la emulsificación -- acuosa o la miscibilidad con agua.

La fabricación de glicerina por hidroxilación del alcohol alílico con peró- xido de hidrógeno puede llegar a consumir esta sustancia por toneladas.

En producción de cosméticos y de productos farmacéuticos. En cirugía - como antiséptico y desinfectante, debiéndose su poder germicida a la facilidad - con que se descompone, cediendo oxígeno nascente.

En el laboratorio se utiliza como reactivo.

8. - INDUSTRIAS MEXICANAS PRODUCTORAS DE PEROXIDO DE
HIDROGENO

- Almex S. A. Norte 59-896, México 16, D.F. tel: 567-2966 c/10
líneas.
- Alquimia Mexicana Calle Juárez s/n San Lorenzo Tetlixlac, apartado -
postal 7-843, México 7, D.F. tel: 533-3964 y - -
533-3965.
- Casa Holck S. A. Matamoros Ote. 409, Monterrey N. L. Apartado --
postal 1, tel: 43-2000.
- Curtin de México Antonio Maura 29, Colonia Moderna, México 13, --
S. A de C. V. D. F. tel: 530-3160 con 10 líneas.
- Equipar S. A. Juan Sánchez Ascona 1447, México 12, D.F.
tel: 575-1022.
- F. M. C. de México Avenida de las Granjas 300, México 16, D.F.
tel: 561-3011 con tres líneas.
- J. T. Backer S. A. Plomo 2, Fraccionamiento Esfuerzo Nacional, Xa--
lostoc, Estado de México, tel: 569-3900 con tres -
líneas.
- Productos Químicos Escobedo Sur 427, Apartado postal 195, Monterrey,
Monterrey S. A. N. L. tel: 42-3606 y 43-5718, Ejército Nacional ---
57-402, México 5, D.F. tel: 545-2627, 545-2590.
- Técnica Mexicana S. A. Coyoacán 425 altos A, México 12, D.F. Apartado -
postal 12-824, planta Iztapalapa D.F. tel: 539-6416
y 532-4054.
- Centro Químico S. A. Palma Norte 519-305 México 1, D.F. tel: 510-8609-

Productos Químicos
Reasol

Azúcar 145-A, Colonia Granjas México, México 8,

D.F. tel: 519-3838.

CONCLUSIONES

De la manufactura de ésta tesis se pueden concluir los siguientes puntos:

1. - México es uno de los principales poseedores de yacimientos de barita; su utilización no es exhaustiva ya que el 50% del material de baja calidad se exporta primordialmente a Estados Unidos bajo las fracciones 261.04.02 denominada espato pesado o barita en minerales (componente principal sulfato de bario) y la 261.04.04 denominada barita molida a menos de 200 mallas. El otro 50% es empleada por PEMEX en fluidos de perforación. Como se observa, no existen en nuestro país las industrias de transformación de compuestos de bario como los que se señalan en el capítulo II de este trabajo y que presentan una amplia aplicación en la industria.

2. - Se considera que entre las aplicaciones más importantes de la barita está la elaboración de peróxido de hidrógeno, ya que México tiene necesidad de importar ésta sustancia, debido a que su producción no es suficiente por los factores que se mencionan en el capítulo V.

3. - Es conveniente la reinstalación del proceso mencionado en el inciso 2 de acuerdo a los datos estadísticos y a la información técnica presentada en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. - Consejo de Recursos Naturales No Renovables. Sumario Estadístico de la Minería Mexicana 27, 65, 91. México 1967.
2. - González, R. J. Riqueza, Minería y Yacimientos Minerales de México, Monografía Industrial -- del Banco de México S. A. 379-380.
3. - Kask U. Química, Estructura y Cambios de la - Materia 99-104. Cía. Ed. Continental S. A. 1973.
4. - Kirk, Othmer Enciclopedia de la Tecnología Química - 11, 77-98. XI, 917-942. The Interscience Encyclopedia Inc. 1964.
5. - Mc.Gray A. W. y F. W. Cole Tecnología de la Perforación de Pozos -- Petroleros. Cía. Ed. Continental 1963.
6. - Murray R.S. Estadística, Teoría y Problemas 226 y 227. Mc. Graw Hill (1961).
7. - Perry J.H. y Chilton Chemical Engineers Handbook, 4a. Ed. - Editorial Mc. Graw Hill, Kogakusha --- 1963.
8. - Revista de la Gufa de la Industria Química, México 1968.
9. - Revista de Marzo-Abril de la Cámara Minera de México 1968.
10. - Schumb W.C. Satterfield Peróxido de Hidrógeno 104-121. Edito-- ch. N. y R.L. Wentworth rial Reinhold Publishing. Corporation, - New York 1955.
11. - Snel-Hilton Encyclopedia of Industrial Chemical Ana- lysis 6, 532-580. Ed. Jonh Wiley & Sons, 1968.
12. - Steele D. Química de los Elementos Metálicos 66,- 25-32, Editorial Alhambra S.A. 1968.
13. - La Economía Mexicana en Cifras, Nal. Financiera, México 1968.