



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“LIXIVIACIÓN DE HIERRO CONTENIDO EN UNA BARITA EMPLEANDO ÁCIDO
OXÁLICO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA

MARÍA FERNANDA FERNÁNDEZ GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS

JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: ANTONIO HUERTA CERDÁN**

VOCAL: **Profesor: JOSÉ ANTONIO BARRERA GODÍNEZ**

SECRETARIO: **Profesor: BENJAMÍN BELTRÁN FRAGOSO**

1er. SUPLENTE: **Profesor: JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ**

2° SUPLENTE: **Profesor: FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁZQUEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212, EDIFICIO D, DEPTO. DE INGENIERÍA METALÚRGICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Antonio Barrera Godínez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez

SUSTENTANTE:

María Fernanda Fernández González

TABLA DE CONTENIDO

LISTADO DE TABLAS	iii
LISTADO DE FIGURAS	iv
1. Introducción	2
1.1. Mineral barita ($BaSO_4$).....	2
1.2. Situación actual del mineral barita en México y el mundo.	2
1.3. Proceso de recuperación del mineral barita.....	6
1.4. Usos del mineral barita.....	7
1.5. Propiedades y fabricación de ácido oxálico.....	8
1.6. Impurezas de hierro en mineral barita.	9
1.7. Problemática.	10
2. Hipótesis.	11
3. Objetivo.	11
4. Revisión de literatura y fundamentos teóricos.	12
4.1. Características químicas de la barita.....	12
4.2. Transporte de masa en el proceso de lixiviación ácida de la barita.	13
4.3. Mecanismos de disolución de los óxidos de hierro en presencia de ion oxalato.....	16
4.4. Factores que afectan la disolución reductiva.	17
5. Metodología.	19
6. Procedimiento experimental.	20
6.1 Etapa de caracterización	20
6.1.1. Análisis granulométrico.....	20
6.1.2. Separación gravimétrica.....	20
6.1.3. Difracción de rayos X.	21
6.1.4. Preparación Menagráfica.	21
6.2 Pruebas cinéticas y factoriales.	22
6.2.1. Preparación de soluciones.....	22
6.2.2. Lixiviaciones cinéticas.....	23
6.2.3. Síntesis de oxalato ferroso.	23

6.2.4. Pruebas factoriales.	24
6.3 Análisis químico.	24
7. Resultados y análisis de resultados.	25
7.1. Etapa de caracterización.....	25
7.1.1. Análisis granulométrico.....	25
7.1.2. Identificación mineralógica.	27
7.1.3. Obtención de colas mediante mesa Wilfley.	28
7.1.4. Difracción de rayos X.	31
7.1.5. Caracterización menagráfica.	32
7.1.6. Reconstrucción mineralógica.	34
7.2. Pruebas cinéticas y factoriales.	37
7.2.1. Lixiviaciones cinéticas.....	37
7.2.2. Pruebas factorialmente diseñadas.	39
7.3. Blanqueamiento de barita.....	47
8. CONCLUSIONES	49
9. BIBLIOGRAFÍA	50
Apéndice.....	52
<i>Cálculo de criterio de concentración.....</i>	52
<i>Cálculo de preparación de disoluciones.....</i>	53
<i>Cálculo para la síntesis de 100 g de FeC₂O₄.....</i>	54
<i>Determinación de cantidad de oxalato ferroso a adicionar en el reactor.</i>	55
<i>Diseño factorial.....</i>	56

LISTADO DE TABLAS

<i>Tabla 1.</i> Volumen de minerales producidos en México [4].	4
<i>Tabla 2.</i> Producción en miles de toneladas métricas de mineral barita a nivel mundial.	5
<i>Tabla 3.</i> Condiciones de operación para la separación gravimétrica.	21
<i>Tabla 4.</i> Cantidades requeridas de H ₂ C ₂ O ₄ para preparar las soluciones.	23
<i>Tabla 5.</i> Análisis granulométrico realizado a una muestra de 100g de barita sin lixiviar.	25
<i>Tabla 7.</i> Masa de mineral barita recuperada al término de las pruebas.	29
<i>Tabla 8.</i> Valor final del flujo de agua en la separación gravimétrica.	29
<i>Tabla 9.</i> Composición mineralógica calculada mediante el METSIM.	36
<i>Tabla 10.</i> Resultados de los parámetros de pH, potencial, conductividad y % de hierro recuperado en las pruebas cinéticas ejecutadas a una temperatura de 60°C, 300 RPM y con una concentración de Fe ²⁺ en el reactor de 0.48.	37
<i>Tabla 11.</i> Efecto de la temperatura, agitación, concentración y tiempo de lixiviación sobre la recuperación de Fe, el potencial redox, la conductividad y el pH final.	40
<i>Tabla u.</i> Valores de densidades de los principales minerales contenidos en la Barita.	52
<i>Tabla b.</i> Matriz de experimentos en las pruebas factoriales.	56
<i>Tabla ñ.</i> Valores de las corridas factoriales.	58
<i>Tabla s.</i> Grado de significancia, efectos altos, efectos bajos de cada variable modificada en los experimentos.	60
<i>Tabla w.</i> Análisis vía fluorescencia de rayos X elaborado por la empresa.	61
<i>Tabla h.</i> Análisis por difracción de rayos X, elaborado por la empresa, de los componentes principales de la muestra.	61

LISTADO DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Distribución de las rocas en México; se señalan en azul estados productores de barita [3].	3
<i>Figura 2.</i> Gráfico de distribución en forma de pastel de los países productores de mineral barita en el 2017.	5
<i>Figura 3.</i> Diagrama de proceso de recuperación del mineral barita [3].	6
<i>Figura 4.</i> Esquema de análisis del mecanismo de transporte de masa ocurrido dentro del reactor para una alícuota (partícula) de barita.	13
<i>Figura 5.</i> Esquema de una partícula de hematita o goethita sin liberar de la barita en la solución lixiviante que contiene ácido oxálico, en el cual se ilustran los mecanismos de transporte de masa y se acoplan los perfiles de concentración esperados.	14
<i>Figura 6.</i> Esquema de los mecanismos de transporte de masa y los perfiles de concentración esperados durante la lixiviación de la hematita o goethita con ácido oxálico.	15
<i>Figura 7.</i> Diagrama de flujo de las actividades desarrolladas en el procedimiento experimental.	19
<i>Figura 8.</i> Relación entre el tamaño de partícula (Log μm), el porcentaje de acumulado negativo (%Ac (-)) y porcentaje retenido de barita. Escala logarítmica.	26
<i>Figura 9.</i> Formación de cama durante la concentración del mineral barita mediante mesa Wilfley.	28
<i>Figura 10.</i> Difractograma de la muestra de colas pulverizadas del mineral, escala de 15° a 100° , tiempo de 1 hora 53 minutos, ángulo de incidencia en el intervalo 15° a 100° , con un paso de 0.02° . La lámpara usada fue de Cobalto (Co).	31
<i>Figura 11.</i> Mineral barita (partícula grande grisácea oscura, de superficie rugosa) acompañada de aragonita (gris claro, superficie lisa) y goethita (blanco, resplandeciente), 100x, campo claro, sin polarizador.	32
<i>Figura 12.</i> Mineral barita a 100x, campo claro, no polarizado. En blanco se destaca la presencia de goethita y celestita (gris). Presenta una textura tipo caries.	33

<i>Figura 13.</i> Mineral barita con Goethita (blanco) y granos de Celestita (gris opaco en la goethita), 100x, campo claro, sin polarizador. Une dos granos de Barita.....	33
<i>Figura 14.</i> Mineral Barita mostrando un óxido de hierro (blanco), 100x, campo claro, sin polarizador.....	34
<i>Figura 15.</i> Gráfico de las pruebas cinéticas realizadas, las condiciones de ambas lixiviaciones fueron: 60°C, 300 RPM y concentración de H ₂ C ₂ O ₄ de 1M.....	38
<i>Figura 16.</i> Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre la recuperación de Fe ²⁺ , en %.....	41
<i>Figura 17.</i> Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-hidrógeno-oxígeno [16]......	42
<i>Figura 18.</i> Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre el potencial redox.	43
<i>Figura 19.</i> Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre la conductividad en la solución.....	45
<i>Figura 20.</i> Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre el pH final.	46
<i>Figura 21.</i> Partícula de barita lixiviada bajo las condiciones de 8 horas, [H ₂ C ₂ O ₄] de 0.2 M, 400 RPM y 80°C. Se presentan islas de goethita (blanco) dispersas en celestita (gris) y ambas encapsuladas en barita, 200x, campo claro, sin polarizador.	47
<i>Figura 22.</i> Partícula del mineral de barita; de las 12:00 a las 4:00 se aprecian reflexiones internas. Campo claro, 200x, con polarizador.....	48
<i>Figura 23.</i> Equipos usados para los experimentos factoriales: reactor enchaquetado recubierto con tela negra, potenciómetro, bomba de vacío, matraz kitasato, soporte universal con pinza, pissetas con solución de aforo y agua destilada.....	57
<i>Figura 24.</i> Segundo difractograma de la muestra de colas pulverizadas del mineral, escala de 15° a 100°, tiempo de 1 hora 53 minutos, ángulo de incidencia en el intervalo 15° a 100°, con un paso de 0.02°.La lámpara usada fue de Cobalto (Co).	62

Resumen

Las principales zonas de extracción de mineral barita se encuentran al Noreste de la República Mexicana. Los principales usos de este mineral son en la industria del petróleo, en un 95%, y la industria de la pintura (automóviles y salas de rayos X), que emplea el 5% restante. El grado de blancura de este mineral es el que define su precio y calidad, por lo que la eliminación de las impurezas, específicamente de hierro, es la motivación principal de esta investigación. El presente trabajo tiene como finalidad estudiar, a través de un diseño factorial, las variables que promueven y reducen la remoción de hierro contenido en la barita así como su efecto. Inicialmente, se realizó una caracterización del mineral vía análisis granulométrico, separación gravimétrica, preparación menagráfica y difracción de rayos X. Posteriormente, empleando ácido oxálico (cómo agente lixivante), se llevaron a cabo pruebas cinéticas preliminares y, al término de éstas, se ejecutaron las pruebas factoriales. A las muestras consideradas como las mejor lixiviadas, en base a la blancura del producto, se les preparó para menagrafía. Con los resultados arrojados en fluorescencia y difracción de rayos X y menagrafía y auxiliándose con el programa METSIM, se realizó una reconstrucción de la composición mineralógica de la barita. Mediante las pruebas cinéticas se reveló que existe un periodo de inducción del agente lixivante con el hierro contenido en la barita, es decir, se tiene un efecto catalítico. Las pruebas factoriales lograron evidenciar el efecto significativo de las variables estudiadas: temperatura, concentración del agente lixivante, tiempo de lixiviación y agitación.

1. Introducción

1.1. Mineral barita (BaSO₄).

La barita (también llamada baritina), es un mineral perteneciente al grupo de los sulfatos con fórmula química BaSO₄. Este mineral se caracteriza por ser no metálico, demasiado denso (4.3 - 4.7), de brillo vítreo nacarado, su color va desde el transparente, pasando por amarillo, azul, rosa y naranjada, raya blanca, dureza de 3 - 3.5 en la escala de Mohs e insoluble en ácido [1]. Su ambiente de formación es en zonas hidrotermales y se asocia a sulfuro de plomo (galena), plata, zinc (blenda), calcopirita, minerales de hierro y en filones de sustitución en calizas y dolomitas [1,2]. Además de la aragonita (CaCO₃), se acompaña de la goethita (α -Fe³⁺O(OH)) y de la Celestita (SrSO₄).

La celestita pertenece a la familia de los sulfatos y tiene propiedades similares a las de la barita; estos dos minerales pueden diferenciarse por su llamada: la barita presenta llama verde y la celestita roja.

Los usos de este mineral son variados debido a su resistencia al medio ácido y básico, resistencia a la corrosión, es inerte y fácil dispersión [3].

1.2. Situación actual del mineral barita en México y el mundo.

En México, la explotación de este mineral se lleva a cabo en las regiones del Norte de la república; los estados que destacan, según con el mapa anexo en el *Perfil de Mercado de la barita* (Figura 1) publicado en el 2016 por la *Secretaría de Economía (SE)*, son Sonora, Chihuahua, Coahuila, Michoacán y Guerrero [3].

Por otra parte, en el *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2017*, correspondiente a la edición 2018 del *Servicio geológico Mexicano (SGM)*, la producción en México de mineral Barita se encuentra en 9ª posición y se indica

que la barita tuvo un incremento del volumen de producción del 129.5%, éstos datos se muestran en la *Tabla 1*.



Figura 1. Distribución de las rocas en México; se señalan en azul estados productores de barita [3].

Tabla 1. Volumen de minerales producidos en México [4].

Volumen por productos no metálicos, 2016-2017			
Mineral	Año 2016	Año 2017	Posición
Azufre	673,285	551,218	8
Barita	156,854	359,912	9
Caolín	259,551	279,255	10
Celestita	33,23	40,699	15
Diatomita	96,686	96,374	12
Dolomita	7,300,230	6,059,970	2
Feldespatos	214,274	233,050	11
Fluorita	656,231	724,38	7
Fosforita	2,909,266	1,925,870	5
Grafito	3,839	1,746	16
Sal	10,028,171	8,671,281	1
Sílice	2,175,429	2,355,909	4
Sulfato de Magnesio	55,377	57,092	14
Sulfato de Sodio	750,021	753,494	6
Wollastonita	63,683	87,562	13
Yeso	5,537,402	5,837,419	3

Los datos estadísticos de un estudio realizado a nivel mundial en el 2017 [5], a partir de información proporcionada por el *U.S. Geological Survey (USGS)*, los cuales se anexan en la *Tabla 2*, se sabe que China posee un 69%, India el 13%, México 9%, Marruecos 7% y otros países un 2% de la producción anual de este mineral.

Tabla 2. Producción en miles de toneladas métricas de mineral barita a nivel mundial.

País	Miles de toneladas métricas
China	3100
India	1100
Marruecos	100
Irán	500
Kazajistán	500
Rusia	430
Turquía	200
Tailandia	150
Paquistán	140
México	140

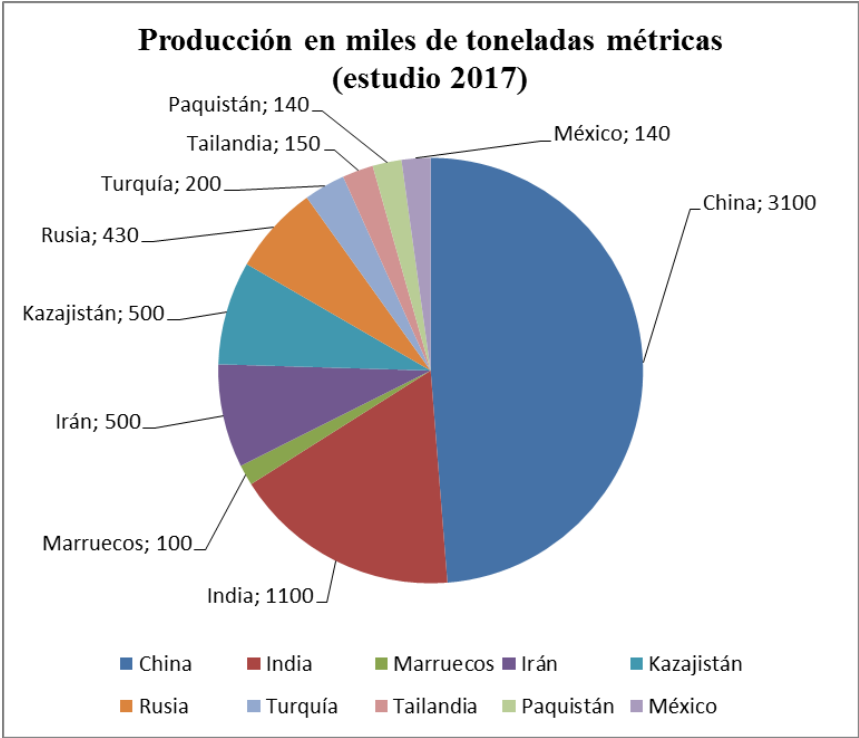


Figura 2. Gráfico de distribución en forma de pastel de los países productores de mineral barita en el 2017.

1.3. Proceso de recuperación del mineral barita.

El proceso de producción del mineral consiste en la extracción, trituración primaria, concentración, secado, molienda y embarque [3]. A continuación, en la *Figura 3*, se anexa un diagrama del proceso.

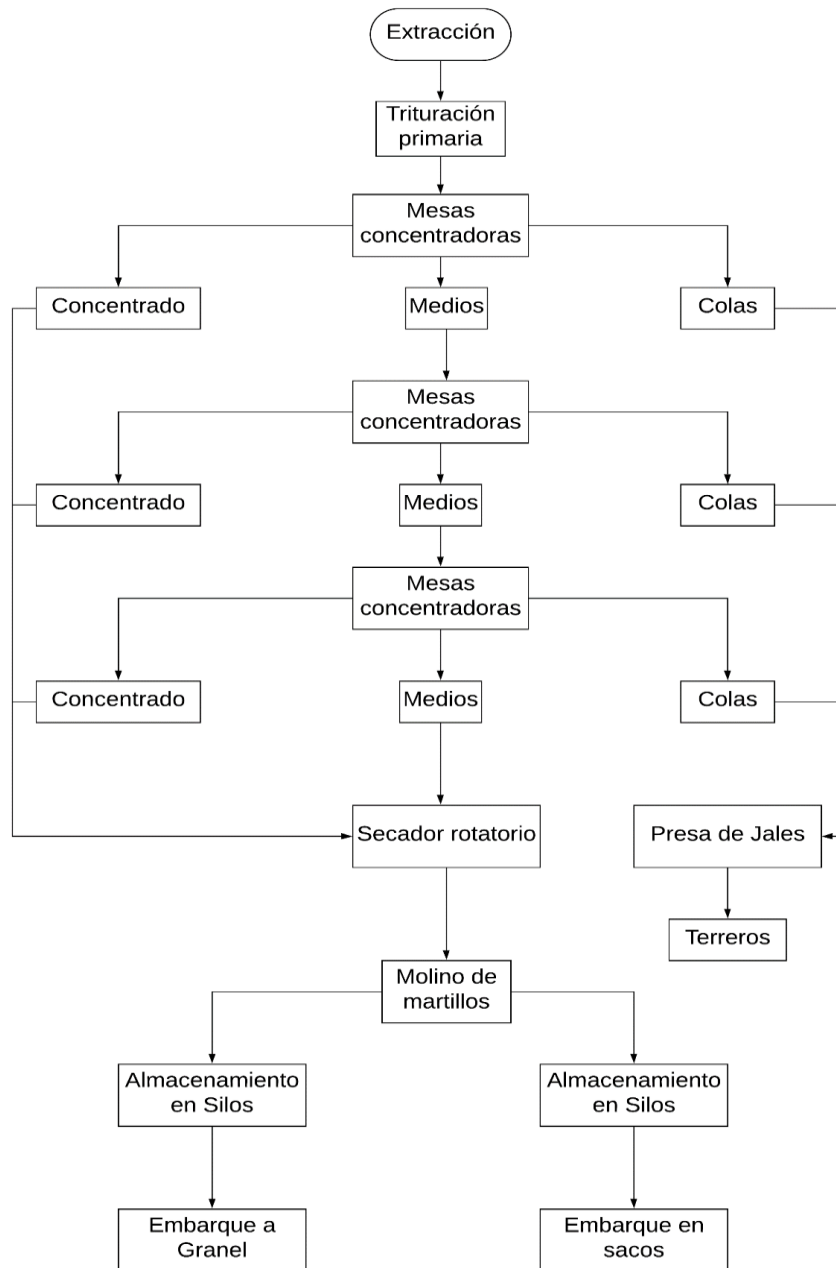


Figura 3. Diagrama de proceso de recuperación del mineral barita [3].

El municipio de Galeana, estado de Nuevo León, se encuentra el 93.3% de la producción de barita en México. El yacimiento es de tipo subterráneo, la extracción se realiza a través de contrapozos. Los equipos de trituración son trituradoras tipo quijada o cono, las cribas son vibratorias; en algunos casos, se tiene circuito de trituración secundaria con la finalidad de homogenizar el tamaño de partícula para la etapa de concentración, esta se realiza usando mesas de separación gravimétrica en la cual los medios pasan por el mismo proceso (hasta tres veces, véase *Figura 3*) hasta llegar al secador rotatorio. Las colas se depositan en presa de jales y el concentrado pasa directamente al secador. El mineral una vez seco pasa a un proceso de molienda, para cumplir con especificaciones del cliente y tener un control el tamaño de partícula. El embarque del producto se realiza en sacos de 50 Kg o bien, en tracto camiones de 28 toneladas [3].

1.4. Usos del mineral barita.

Gracias a la insolubilidad de este mineral, la unidad de partida para la fabricación de compuestos de bario es la reducción del mineral de sulfato a sulfuro de bario: BaS (ceniza negra) que es soluble y que por adición de otros reactivos se convierte en una variedad de productos como son: el litopón (mezcla de sulfato de bario y de sulfuro de zinc), el blanco fijo (BaSO_4), el cloruro de bario (BaCl_2), el nitrato de bario $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, el carbonato de bario (BaCO_3), el óxido de bario (BaO), el dióxido de bario (BaO_2) y, por último, el hidróxido hidratado de bario $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [3].

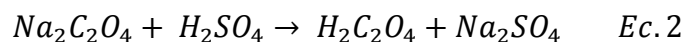
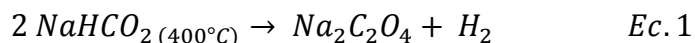
La barita tiene diferentes grados según sea su uso. Es un fundente, oxidante y decolorante en la fabricación de vidrio, debido a que éste mineral es fuente de óxido de bario, aportando mayor claridad al mismo. Es capaz de absorber la radiación Gama, por ello su uso en la pintura y paredes de salas de rayos X. El sulfato de bario precipitado es ideal para aumentar la densidad de los lodos de perforación debido a la finura de sus partículas y alto grado de pureza. El

carbonato de bario sirve como medio de purificación para la eliminación de todos los sulfatos de soluciones acuosas, junto con la precipitación de iones de metales pesados, metales alcalinotérreos y magnesio; y es portador de carbono (C) en los baños de temple superficial, el cual se da a los automóviles nuevos antes de ser pintados [3].

1.5. Propiedades y fabricación de ácido oxálico.

El ácido oxálico (etanodióico) es un ácido dicarboxílico alifático, debido a que tiene en su estructura carbonada dos grupos carboxilo; es un ácido orgánico saturado, con fórmula química $C_2H_2O_4$ y se considera venenoso además de que libera $2 H^+$ en solución acuosa, teniendo valores de pKa de 1.27 y 4.27 en su primer y segunda disociación respectivamente; posee una densidad de 1.653 g/cm^3 y sabor amargo. Su solubilidad en agua va de 3.5g a 0°C y puede llegar hasta disolver 120g a 90°C . Es un ácido quelante de metales, forma complejos que impiden la precipitación de los mismos. Para el caso particular del hierro, éste se ve disuelto por el ácido oxálico, formando Fe^{2+} o Fe^{3+} (según sea el caso) y el ión oxalato ($H_2O_4^{2-}$), formando complejos solubles y evitando la precipitación de insolubles [7].

Una de las rutas de formación de ácido oxálico de forma industrial es mediante oxidaciones sucesivas empleando ácido nítrico y el oxígeno del aire en presencia de catalizador. Otra de ruta es a partir de metanoato de sodio a 400°C , formándose oxalato sódico ($Na_2C_2O_4$) [9].



Comercialmente se encuentra de manera deshidratada ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$). Los aniones del ácido oxálico, así como sus sales y ésteres, se conocen como oxalatos.

1.6. Impurezas de hierro en mineral barita.

En la composición mineralógica de la barita, se tiene diversas cantidades de otros minerales que disminuyen el grado de la barita y dan color a la misma. El hierro como impureza se puede encontrar como mineral goethita u oxihidróxido de hierro III ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), o como hematita (Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4) que corresponden a los óxidos de hierro III y II respectivamente.

La goethita es un mineral de dureza de 5-5.5 en la escala de Mohs y pertenece a la familia de los oxihidróxidos. Las condiciones que propician la formación de la goethita son oxidantes, así mismo puede ser encontrado como producto de meteorización de la siderita, pirita, magnetita y glauconita; esta meteorización se da por acción de agua, dióxido de carbono, ácidos orgánicos y la presencia de oxígeno. El ambiente de formación de la barita es propicio para la formación de la goethita [8].

La hematita tiene una masa de 70 % Fe y 30 % O; este mineral es paramagnético y sus colores varían de marrón rojizo (rojo sangre) a negro. Se halla en depósitos independientes a veces de gran espesor y extensión, como mineral asociado en rocas ígneas, como inclusión en muchos minerales, como resultado de metamorfismo de contacto, y por alteración de siderita o magnetita. Por hidratación se transforma en limonita [8]. Por otra parte, la magnetita es un mineral ferromagnético, cuyas cantidades de Fe y O son el 72.4 % y 27.6 % en masa respectivamente. Se encuentra diseminada como mineral asociado a la mayoría de las rocas ígneas; se altera pasando a limonita o hematita, teniendo como intermediaria a la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$), debido a la semejanza en la estructura cristalina [8].

1.7. Problemática.

Los óxidos de hierro suelen ser material ganga en la recuperación de diversos minerales de valor económico, tales como el caolín, la barita, la esfalerita, los de cobre y el uranio. Específicamente, en el mineral de barita, el grado de blancura es determinante para los diferentes usos de esta. Para aumentar la blancura de estos minerales o lograr la extracción de los metales, suele ser necesaria la remoción de los minerales que contienen hierro y que confieren color al caolín y la barita. La remoción de los óxidos de hierro y otras impurezas minerales de la barita se realiza inicialmente por medio de algún proceso de separación física; típicamente gravimétrico, para aprovechar su elevada densidad. Sin embargo, frecuentemente no se logra una remoción total, en ocasiones causado por el bajo grado de liberación de que estos óxidos de hierro de las partículas de barita y/o porque el hierro puede ser parte de la red cristalina de algunos minerales accesorios. Para cuando se tiene esta problemática o se desea alcanzar una remoción mayor del hierro, se aplican técnicas químicas, tales como la lixiviación en todos sus tipos. Por lo cual, antes elegir una técnica de remoción de hierro, se requiere de una caracterización de la muestra para identificar en qué especie mineral se encuentra el hierro. Con este propósito se suele usar como herramientas útiles esas las técnicas de difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. La información proporcionada corresponde a los minerales y elementos presentes en la muestra, respectivamente.

Para tomar ventaja de que la barita es un mineral con alta resistencia a ser disuelto por ácido, en este trabajo se propone probar que la lixiviación ácida permite eliminar las impurezas de hierro de esta. En años recientes, se ha investigado el uso de ácidos orgánicos para remover el hierro y el ácido oxálico sobresale por su gran eficiencia y bajo costo para caolines; y por ello, se espera lograr un elevado grado de blanqueamiento de la barita. La ventaja de este agente lixivante es que es capaz de acomplejar al hierro presente en solución. Para iniciar el conocimiento de la remoción del hierro, contenido en una barita por medio de la

lixiviación con ácido oxálico, se aplicará una metodología que permita encontrar la significancia de los efectos de las diferentes variables experimentadas.

2. Hipótesis.

Mediante la aplicación de una metodología de experimentación factorialmente diseñada de lixiviación con ácido oxálico, se encontrará que la eficiencia de la remoción del hierro de una barita será significativamente dependiente de la temperatura de reacción y de la concentración de ácido.

3. Objetivo.

Remover el hierro contenido (blanqueamiento) en el mineral Barita mediante lixiviación ácida, usando como agente lixivante ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

4. Revisión de literatura y fundamentos teóricos.

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico empleado en menas de bajo contenido en ley; debido a que no son viablemente rentables por procesos de flotación, pirometalúrgicos y electrometalúrgicos. Además, de ser un proceso útil de separación de ganga, puede ser eficaz con los óxidos minerales, que son complejables con el medio extractor utilizado, teniendo este una naturaleza de tipo ácida o alcalina. Los procesos hidrometalúrgicos se componen de las etapas de lixiviación del valor, separación del licor de lixiviado, recuperación del valor del licor y recuperación de reactivos [9].

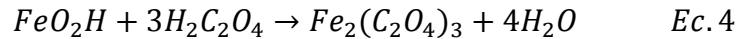
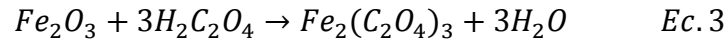
4.1. Características químicas de la barita.

Este mineral se encuentra comúnmente asociado con cuarzo, pedernal, jaspe, calcita, dolomita, siderita, rodocrosita, celestita, fluorita y minerales sulfurosos como son galena y esfalerita, también está presente en productos de la oxidación de estos. Se considera como un mineral ganga específicamente en vetas que contienen plomo, zinc, plata, fluorita y tierras raras [10].

Los compuestos de bario muestran estrechas relaciones con los compuestos de los otros metales alcalinotérreos, calcio y estroncio. A medida que aumenta el peso atómico desde el calcio al bario, aumenta el peso específico del metal. Las solubilidades de las sales de bario son típicas del grupo alcalinotérreo: son bastante solubles en acetato, cloruro, bromuro, yoduro y nitrato; e insolubles en carbonato, cromato, fluoruro, oxalato, fosfato y sulfato. Todas las sales se hacen más solubles en mayor o menor grado a medida que disminuye el pH. Exceptuando al sulfato de bario, se disuelven parcialmente en ácido carbónico y por completo en ácido clorhídrico o nítrico [3].

4.2. Transporte de masa en el proceso de lixiviación ácida de la barita.

Dentro del sistema modelado de manera experimental, se tiene que ocurren dos posibles reacciones con diferentes óxidos (Hematita) y oxihidróxido de hierro (goethita).



El esquema de análisis del mecanismo de transporte de masa (*Figura 4*) parte de la toma de una alícuota del sistema y, mediante el modelo de núcleo sin reaccionar (*Figura 5, 6*), se da una explicación de los diferentes fenómenos difusivos que tienen lugar en la lixiviación.

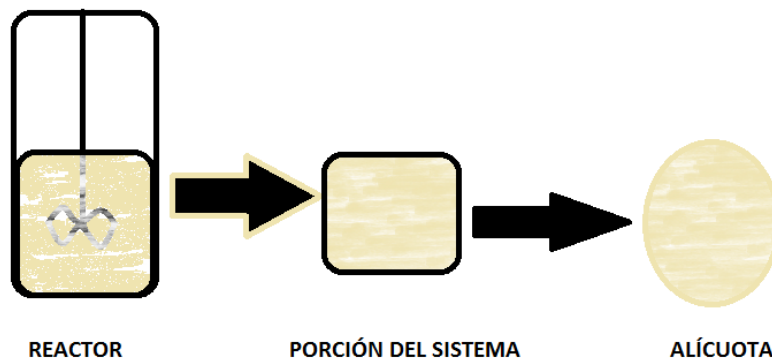


Figura 4. Esquema de análisis del mecanismo de transporte de masa ocurrido dentro del reactor para una alícuota (partícula) de barita.

Para el análisis de los mecanismos de transporte de masa, se tienen dos posibilidades: la primera que la partícula de hematita o goethita esté completamente liberada de la barita. La segunda es que la hematita o goethita este parcialmente cubierta o totalmente incluida en la barita; es decir, sin liberar.

Para la situación en que el mineral de hierro no se encuentra completamente liberado, se tiene que la barita cubre total o parcialmente a la goethita e impide el

contacto directo con la solución; por lo que, el ion hidronio tiene que transportarse a través de la barita o los defectos dentro de la barita y se tienen los siguientes mecanismos de transporte de masa:

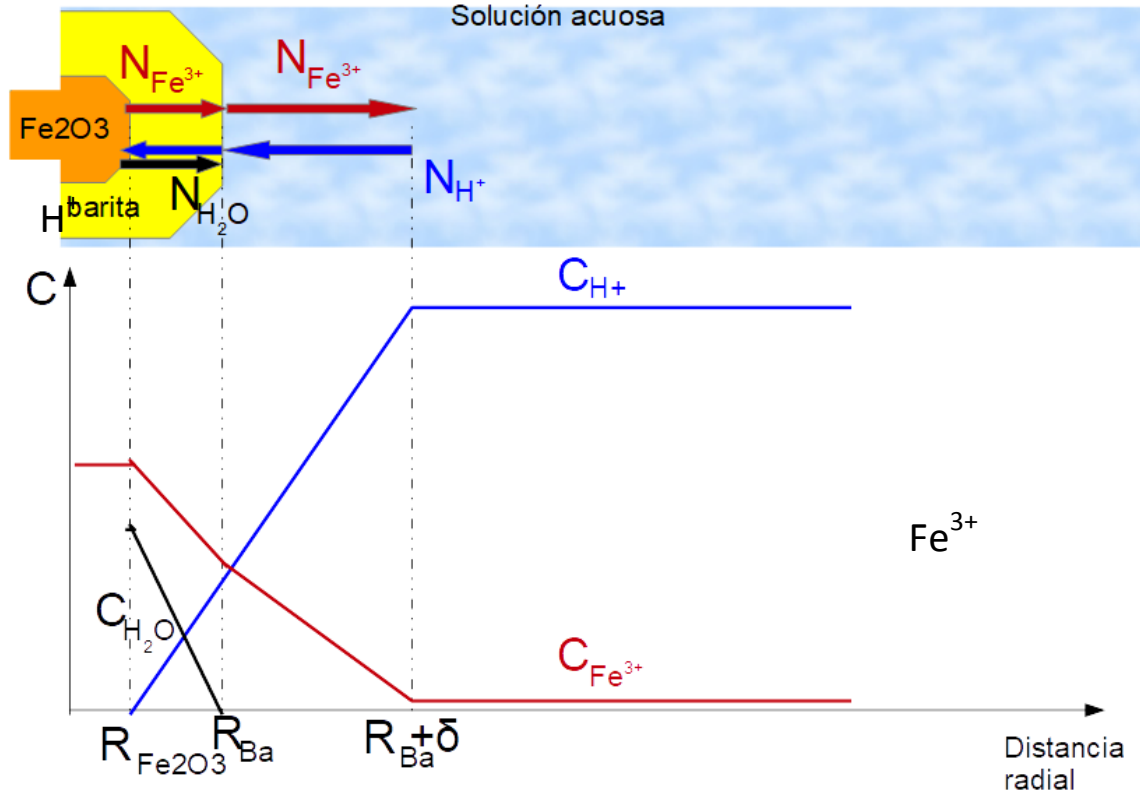


Figura 5. Esquema de una partícula de hematita o goethita sin liberar de la barita en la solución lixiviante que contiene ácido oxálico, en el cual se ilustran los mecanismos de transporte de masa y se acoplan los perfiles de concentración esperados.

Para el caso en el que el hierro, contenido en la barita, está en forma de hematita o goethita como una partícula aislada en la solución y liberada de la barita. Al ocurrir la lixiviación del hierro, en la hematita o la goethita, con los iones hidronio, se liberarán iones de hierro de valencia 3^+ , los cuales se transportan al seno de la solución.

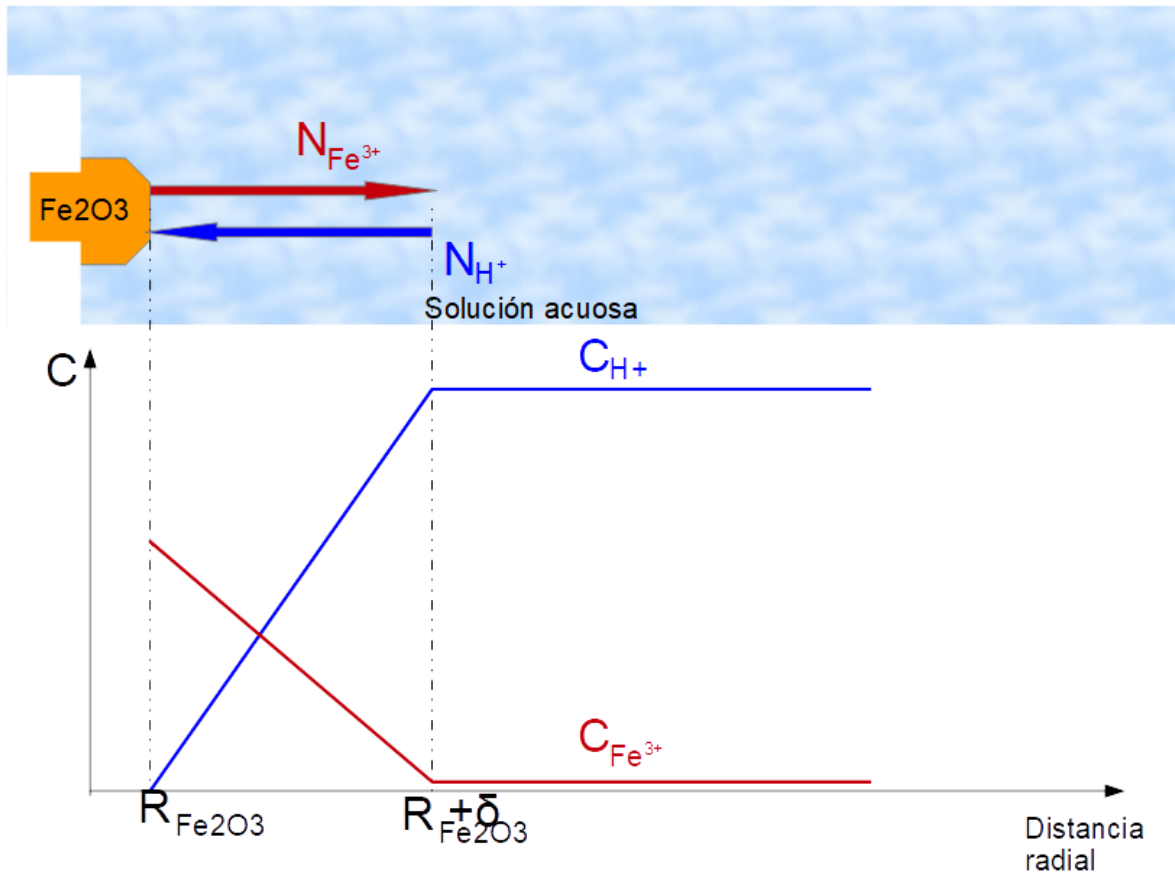


Figura 6. Esquema de los mecanismos de transporte de masa y los perfiles de concentración esperados durante la lixiviación de la hematita o goethita con ácido oxálico.

A continuación, se listan los mecanismos de transporte de masa que se pueden identificar en ambos esquemas:

1. Transporte de los iones hidronio (H^+) producidos por la disociación del ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) desde el seno de la solución y hasta la superficie del mineral (interfase sólido líquido).
2. Transporte de los iones hidronio (H^+) a través del mineral barita hacia la zona de reacción por difusión en la misma.

3. Reacción química producida por los iones hidronio (H^+) con el mineral de hierro, según sea el caso, ecuaciones 3 o 4.

4. Transporte de los iones hierro (Fe^{3+}) por difusión a través de la barita.

5. Transporte de los iones hierro (Fe^{3+}) a desde la superficie del mineral hasta el seno de la solución lixiviante.

Además, se tiene que el hierro presente en la solución es capaz acomplejarse con los iones oxalato producidos por la disociación del ácido oxálico, por lo que debe tomarse en cuenta la solubilidad de este compuesto.

4.3. Mecanismos de disolución de los óxidos de hierro en presencia de ion oxalato.

Se han realizado numerosos estudios sobre la interacción de estos óxidos con agentes lixiviantes de tipo ácidos y alcalinos, dando mejores respuestas en los ácidos. Los ácidos más usados para disolver al hierro presente en los minerales son los orgánicos como el oxálico y cítrico [11], ya que son capaces de acomplejar al hierro.

No se tiene la certeza de un mecanismo único de la disolución de los óxidos de hierro, no obstante, se ha planteado uno en base a tres pasos que ocurren en la disolución de los óxidos de hierro durante el blanqueamiento, los cuales son [11,12]:

- Adsorción de los ligantes orgánicos en la superficie del óxido de hierro.
- Disolución no reductiva.
- Disolución reductiva.

Esta última puede involucrar dos etapas: periodo de inducción y periodo autocatalítico [11].

- ✓ Adsorción de ligantes orgánicos en la superficie del óxido de hierro: en esta etapa la superficie del óxido de hierro funciona como una base de Lewis y acepta los iones H^+ liberados por el ácido formando un grupo hidroxilo, los cuales son sitios activos para la formación del complejo del ligante orgánico con el hierro presente.
- ✓ Disolución no reductiva: es un proceso de desorción en el cual se remueven los sitios activos de la superficie del óxido.
- ✓ Disolución reductiva: La generación de iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} tiene lugar. Además hay formación de iones de oxalato ferroso.

4.4. Factores que afectan la disolución reductiva.

De acuerdo con estos mecanismos, la recuperación de Fe^{2+} se ve afectada por:

- A. La presencia de iones de hierro: acortan el periodo de inducción, siempre y cuando sean de Fe^{2+} . Favorece también el periodo autocatalítico [11].
- B. Iluminación de soluciones con óxidos de hierro: la iluminación con luz UV favorece la reducción electroquímica de la superficie acelerando la disolución [11,12].
- C. pH inicial de la solución: rangos de pH bajos (menores a 2.6) favorecen la disolución.
- D. Temperatura: altas temperaturas (90°C o más) mejora la disolución de estos óxidos.
- E. Efectos fotoquímicos: Iluminación puede favorecer o retardar la disolución de estos óxidos.

La goethita puede ser disuelta con ácido oxálico y los productos de reacción pueden ser Fe^{3+} , Fe^{2+} y CO_2 , se sabe que el CO_2 es resultado de la formación de Fe^{2+} [12]. Asimismo, se dice que la intensidad de la luz puede favorecer o desfavorecer la cantidad de hierro, en ausencia de luz no se presenta la

precipitación de oxalato ferroso producto de reacción de la etapa 2 del mecanismo de disolución. De acuerdo con el literatura [12], una presencia de 20 ppm al inicio en la solución disminuye el tiempo de inducción, así como las dos etapas en la disolución de goethita: acomplejamiento de Fe^{3+} y disolución reductiva rápida.

5. Metodología.

Para realizar la lixiviación de mineral Barita se siguió la metodología presentada en la *Figura 7*; ésta se dividió en 3 etapas importantes: caracterización del mineral, pruebas de lixiviación cinética y factorialmente diseñada, con actividades complementarias en cada una de ellas.

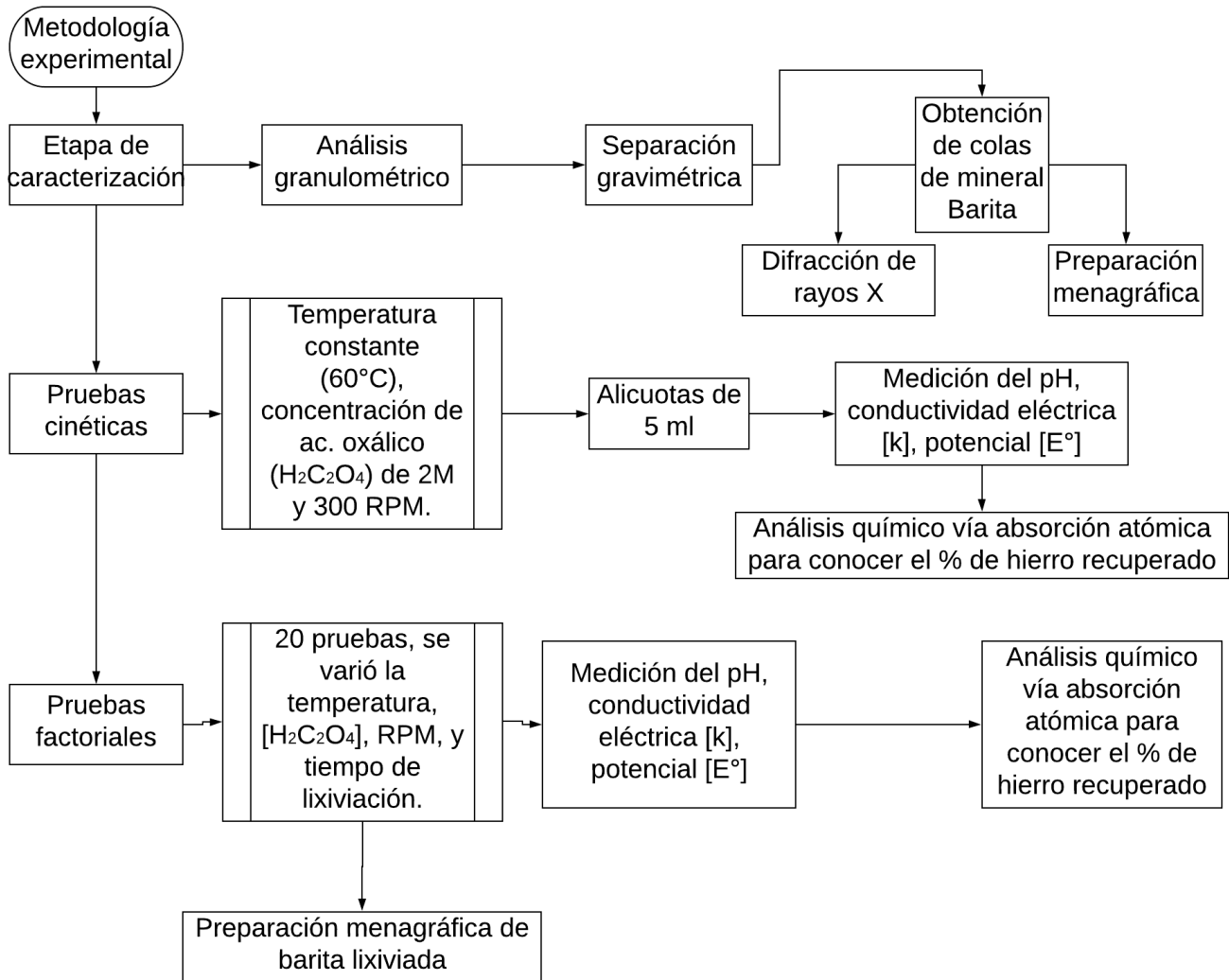


Figura 7. Diagrama de flujo de las actividades desarrolladas en el procedimiento experimental.

6. Procedimiento experimental.

6.1 Etapa de caracterización.

6.1.1. Análisis granulométrico.

Por medio del método de partición Jones, se obtuvo una muestra representativa del mineral de 100 g, la cual, se colocó en cribas seleccionadas mediante progresiones de $\sqrt{2}$ a partir de una abertura nominal de 850 μm (malla 20) hasta $<38 \mu\text{m}$ (depósito receptor o "pan"). El acomodo de las cribas es de mayor a menor tamaño de partícula (véase *Tabla 5* y ASTM-11). El cribado se realizó en el equipo Ro-tap con un tiempo de residencia de 25 minutos. Posterior al cribado, se pesó la masa de barita que se retuvo en cada una de las mallas incluyendo la del "pan" y se reportó en la *Tabla 5*.

6.1.2. Separación gravimétrica.

Se separó una muestra de 2000 g de barita por el método de partición jones. Se midió el ángulo de inclinación de la mesa Wilfley, las revoluciones por minuto (RPM) y el valor inicial de flujo de agua (*Tabla 3*). La muestra se depositó en la caja de alimentación, se colocaron recipientes de plástico alrededor de la mesa para recibir las fracciones del mineral separado: concentrado, medios y colas. Ésta última es de interés el desarrollo de la tesis. La velocidad de alimentación de la muestra a la mesa se mantuvo entre 5% y 20%. Al término de la prueba se registró el valor de flujo de agua. Se filtró el mineral de cada charola, se secó en una estufa de calentamiento y secado de Laboratorio y se pesó por separado. Se volvió a procesar por este método los medios obtenidos.

Tabla 3. Condiciones de operación para la separación gravimétrica.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
MUESTRA DE 2000 g	θ [°]	2.9
	Pulsaciones [RPM]	388
	Flujo inicial [L/min]	46
MEDIOS DE MUESTRA DE 2000 g	θ [°]	2.9
	Pulsaciones [RPM]	374
	Flujo inicial [L/min]	56

6.1.3. Difracción de rayos X.

Una muestra representativa de las colas se pulverizó en molino de porcelana, cuyas bolas del molino son cerámicas. El tiempo de molienda fue de 15 minutos. Aproximadamente 1g de las colas de mineral pulverizado se colocaron en el portamuestras del equipo de difracción de rayos X. Las condiciones propuestas fueron: 1 hora 53 minutos, ángulo de incidencia en el intervalo 15° a 100°, con un paso de 0.02°. El tiempo de medición es de 1.7 segundos; el voltaje y corriente en que se operó el equipo fue de 35 kV y 30 mA. La lámpara usada fue de cobalto (Co).

6.1.4. Preparación Menagráfica.

Otra muestra de colas obtenidas en la separación gravimétrica se colocó en tres tapas de 1cm de diámetro, se eligió en su mayoría a las partículas oscuras ya éstas se adicionó resina epóxica. Se agitó hasta que las partículas se mezclaron totalmente con la resina, cuyo tiempo de fraguado es de 6 horas. Una vez obtenidos los botones, se montaron en moldes de 4 cm de diámetro usando como desmoldeante vaselina y añadiendo nuevamente resina epóxica. El desbaste se

llevó a cabo con lijas de carburo de silicio grado 80, 120, 240, 320, 400, 600 y 1000 con un tiempo de residencia en la desbastadora automática de 30 minutos para cada una de las primeras 5, la sexta se tuvo un tiempo de residencia de 1 hora y en la última de 2 horas. En el pulido se utilizó una pulidora vibratoria y como agente abrasivo sílica coloidal, el tiempo de residencia de las piezas se recomendó entre 2 y 4 horas.

6.2 Pruebas cinéticas y factoriales.

La metodología empleada para estas pruebas es básicamente la misma, difieren en las condiciones en las que fueron realizadas. Una prueba cinética permite conocer el efecto del tiempo y la reproductibilidad del experimento mientras que una prueba factorial es útil para relacionar el efecto e importancia de varias variables del proceso en un experimento [13].

6.2.1. Preparación de soluciones.

Se prepararon soluciones de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) en agua destilada con concentraciones de 0.5M, 0.125M, 0.2M y 1M. Para ello se pesó la cantidad de ácido oxálico mostrada en la *Tabla 4*, se colocó la masa del ácido dentro de un matraz de 2000 ml y se llevó al aforo. Se repitió el proceso para cada una de las concentraciones.

Tabla 4. Cantidades requeridas de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para preparar las soluciones.

Disoluciones a preparar	
Concentración [M]	Cantidad [g]
0.05	18.08
0.125	22.59
0.2	72.31

La preparación de la disolución de aforo (ácido clorhídrico, HCl, pH= 2) se realizó a partir de la toma de 1.68 ml de HCl concentrado, el cual se depositó en un matraz de 1000 ml. Se llevó al aforo con agua destilada.

6.2.2. Lixiviaciones cinéticas.

A partir de una solución 1M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, se realizó una primera lixiviación cuyas condiciones fueron: 300 RPM, 60 g de Barita, 60 °C y 500 ml de solución. El muestreo consistió en extraer un alícuota de 5 ml cada 15 minutos. Cada alícuota de aforó a 50 ml con solución de aforo (pH=2). Para la segunda lixiviación, se reutilizó la solución obtenida en primera lixiviación, se añadieron 60 g de Barita. Los tiempos de muestreo se incrementaron al doble, iniciando con 15 minutos y terminando con 240 minutos.

6.2.3. Síntesis de oxalato ferroso.

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas cinéticas, se decidió preparar el compuesto de oxalato ferroso (FeC_2O_4). Se pesaron 12.94 g de hierro de alta pureza y 92.61 g de sulfato férrico hepta-hidratado. Se mezcló cada sustancia química dentro del reactor con agua destilada, las condiciones de agitación y temperatura fueron de 300 RPM y 25°C. Cuando la solución contenida en el

reactor obtuvo un color verde azulado, se adicionó 65.5 g de ácido oxálico a la mezcla para obtener el oxalato ferroso di-hidratado ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

6.2.4. Pruebas factoriales.

El total de pruebas realizadas fueron 16. El diseño de experimentos se anexa en la *Tabla b* del apéndice. Se adicionó de forma general 60 g de mineral Barita y 0.08 g de oxalato ferroso di-hidratado. Se tomó de cada experimento una alícuota de 5 ml y se aforó con solución de aforo. El reactor se cubrió con tela oscura para prevenir la entrada de la luz del sol y las lámparas del laboratorio

6.3 Análisis químico.

Las muestras resultantes de las pruebas cinéticas y factoriales se llevaron a análisis químico vía absorción atómica. Se obtuvo la curva de calibración de hierro, empelando los estándares de concentración de 10, 100 y 1000 ppm. Se empleó una lámpara de cátodo hueco de hierro.

7. Resultados y análisis de resultados.

7.1. Etapa de caracterización.

7.1.1. Análisis granulométrico.

En la *Tabla 5* se muestran los valores de masa retenida en cada malla, su equivalente en porcentaje (%), los acumulados positivo y negativo en porcentaje además de los valores del logaritmo del tamaño de partícula y logaritmo del porcentaje de acumulado negativo.

Tabla 5. Análisis granulométrico realizado a una muestra de 100g de barita sin lixiviar.

Análisis granulométrico		Masa inicial [g]	100.00	Masa pérdida [g]	1.00		
Malla	Tamaño de apertura nominal [μm]	Masa retenida [g]	% Retenido	% Ac (+)	% Ac (-)	Log μm	Log % Ac(-)
20	841	3.80	3.84	3.84	96.16	2.9	1.98
30	595	10.50	10.61	14.44	85.56	2.8	1.93
40	421	17.40	17.58	32.02	67.98	2.6	1.83
50	300	10.10	10.20	42.22	57.78	2.5	1.76
70	212	10.50	10.61	52.83	47.17	2.3	1.67
100	150	8.10	8.18	61.01	38.99	2.2	1.59
140	106	8.40	8.48	69.49	30.51	2.0	1.48
200	74	4.90	4.95	74.44	25.56	1.9	1.41
325	44	6.70	6.77	81.21	18.79	1.6	1.27
400	38	7.00	7.07	88.28	11.72	1.6	1.07
PAN	<38	11.60	11.72	100.00	0.00	<1.6	0
Total		99.00	100.00				

En la *Tabla 5*, se puede observar que la mayor cantidad de masa retenida se encuentra en los tamices de 595 y 106 μm de apertura nominal, esto en comparación con las demás mallas. La cantidad de masa que pasa a través de las

cribas (%Ac (-)) de mayor apertura, disminuye conforme se llegan a cribas de menor apertura nominal.

La representación gráfica de los datos reportados se presenta en la *Figura 8*:

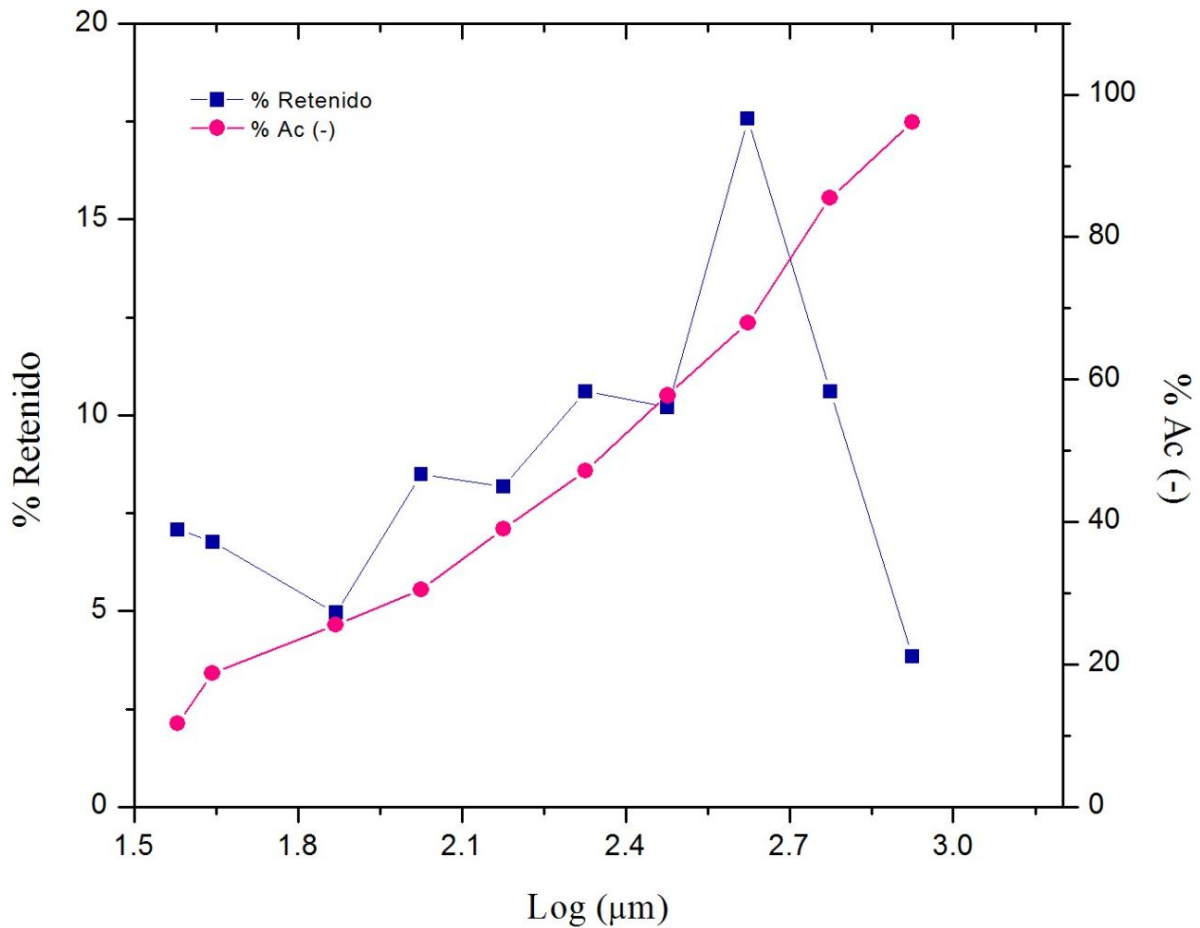


Figura 8. Relación entre el tamaño de partícula (Log μm), el porcentaje de acumulado negativo (%Ac (-)) y porcentaje retenido de barita. Escala logarítmica.

En la *Figura 8*, se ilustra lo anteriormente mencionado, se aprecia que el % retenido en la primera malla y en la última es menor al 10%, indicio de que se realizó un correcto análisis granulométrico. Por otra parte, el espaciado del tamaño de partícula (Log μm) respecto al % retenido es amplio y, por lo tanto, adecuado.

Como se mostró en la *Figura 8*, hay un bajo control en el tamaño de partícula puesto que se tienen incrementos y decrementos conforme el log μm aumenta. Por otra parte, la cantidad de material que pasa por las cribas es mayor conforme el número de malla es menor, lo cual evidencia el exceso de finos, que se conocen como lamas. La presencia de estas partículas finas repercutirá en el proceso de separación gravimétrica y lixiviación ácida, así como en la concentración correcta del mineral de barita. Este bajo control puede deberse a que parte de la muestra proporcionada corresponde a la salida del proceso de trituración y otra al proceso de molienda.

7.1.2. Identificación mineralógica.

En base a un análisis preliminar (ver *Tabla h*) reportado por la empresa que proporcionó el mineral, se señaló que los minerales más abundantes son calcita (CaCO_3), barita (BaSO_4) y hematita (Fe_2O_3). De acuerdo con las densidades reportadas en la *Tabla u*, del apéndice, se calculó el criterio de concentración entre los minerales, encontrando lo siguiente:

Tabla 6. Relación de concentración entre calcita-hematita y barita-hematita.

Relación de concentración		
Calcita - Hematita	$2.47 < 2.7$	Difícil de separar
Barita - Hematita	$1.31 < 2.7$	No separable
Calcita - Barita	$1.88 < 2.7$	No separable

A partir de la *Tabla 6*, se ve que el mineral impureza de estudio no es separable de la calcita ni de la barita, evidenciando que la barita se acompañará inevitablemente de estos minerales ya que no son fáciles de separar.

7.1.3. Obtención de colas mediante mesa Wilfley.

La cama de mineral que se formó sobre la mesa Wilfley, *Figura 9*, es continua, más no representa una diagonal perfecta.



Figura 9. Formación de cama durante la concentración del mineral barita mediante mesa Wilfley.

En la *Figura 9*, se observa que aunque la barita es un mineral denso, este se ve arrastrado a la zona de medios y colas en vez de zona de concentrado. Estas zonas se deben caracterizar por concentrar a los minerales de menor densidad. También, se realizó un balance metalúrgico de zona de concentrado, medios y colas en las dos separaciones realizadas a la carga del mineral (ver *Tabla 7*) y se midió el valor final del flujo de agua (ver *Tabla 8*).

Tabla 7. Masa de mineral barita recuperada al término de las pruebas.

Muestra	Cantidad [g]	%
CT0	121.6	6.08
CT02	284.7	14.235
MT0	524.1	26.205
TT0	633	31.65
Lamas	156.4	7.82
Pérdida	280.2	14.01
Total	2000.00	100.00

Tabla 8. Valor final del flujo de agua en la separación gravimétrica.

CONDICIONES DE OPERACIÓN		
MUESTRA DE 2000 g	Flujo final [L/min]	42
MEDIOS DE MUESTRA	Flujo final [L/min]	50

Por lo expuesto en la *Tabla 7*, se ve que la cantidad de masa de mineral perdida en la separación gravimétrica, partículas finas considerable. La *Tabla 8* servirá como referencia del cambio de una de las variables importantes de este proceso de separación.

A pesar de que este mineral es uno de los más densos, en la *Figura 9*, la separación gravimétrica fue poco eficiente, dado que no hubo gran concentración de barita. La mayor cantidad de material se concentró en medios, siendo esta la razón por la cual los medios se volvieron a pasar por esta separación. Las variables que se consideran afectaron la eficiencia de este proceso fueron la velocidad de pulsación (RPM) y el ángulo de inclinación. Además, de este último no se tenía un valor confiable.

Para esta separación, se requerirá un valor elevado en éstas variables para así auxiliar al mineral barita a separarse dado que la granulometría de la muestra fue un factor adverso para la concentración y separación de minerales ganga. De acuerdo con lo mostrado en la *Tabla 6*, el criterio de separación indica que separar los minerales ganga de la barita es difícil. Por tanto, este proceso que se podría considerar como una alternativa de blanqueamiento no es el adecuado.

En la *Tabla 7* se muestra que hay una considerable pérdida (casi del 15%) en finos; por lo que, la primera separación fue en realidad como deslame. Estas lamas son indicativas de una sobremolienda, sugiriendo que el proceso de molienda para este mineral de barita debe modificarse en los tiempos de residencia, el recirculado o la carga de bolas. Se encontró, de manera cualitativa, una mejor calidad del concentrado para el segundo tratamiento del mineral separado.

Cabe mencionar que esta separación se aplicó para obtener colas más limpias, y así poder realizar la difracción de rayos X, y con ello, una reconstrucción de la composición mineralógica del mineral, menos del 10% es ganga de calcita y otros minerales.

7.1.4. Difracción de rayos X.

Dado que las colas fueron llevadas a difracción de rayos X, con el propósito de reconstruir la composición mineralógica de la barita, se obtuvo el siguiente difractograma de la muestra pulverizada (*Figura 10*).

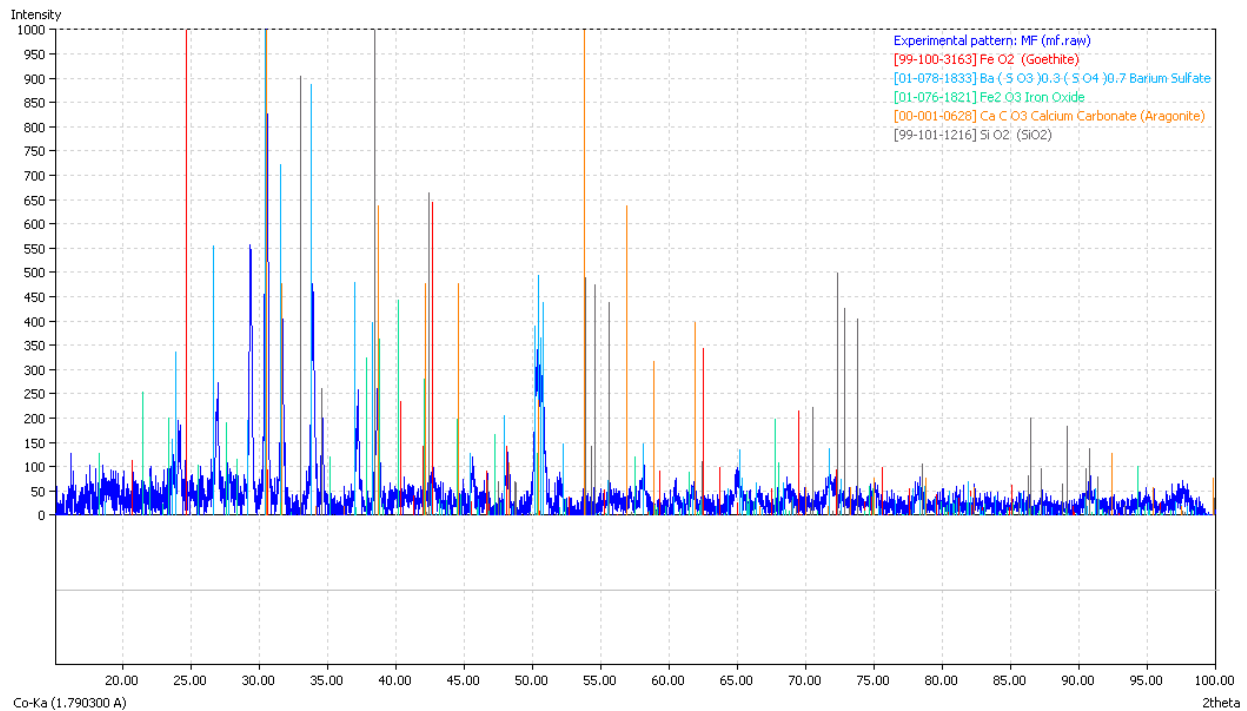


Figura 10. Difractograma de la muestra de colas pulverizadas del mineral, escala de 15° a 100°, tiempo de 1 hora 53 minutos, ángulo de incidencia en el intervalo 15° a 100°, con un paso de 0.02°. La lámpara usada fue de Cobalto (Co).

A partir de este estudio, se concluyó que se tiene la presencia de barita, sílice, aragonita, hematita y goethita.

7.1.5. Caracterización menagráfica.

Los resultados de la caracterización menagráfica de las colas obtenidas por separación gravimétrica exponen la abundancia de impurezas en la barita y, la mayor parte de ellas se encuentran incrustadas en los granos de barita.

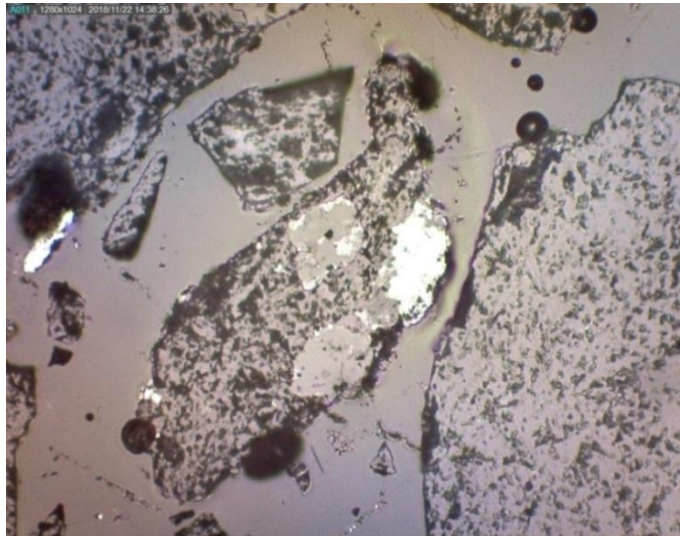


Figura 11. Mineral barita (partícula grande grisácea oscura, de superficie rugosa) acompañada de aragonita (gris claro, superficie lisa) y goethita (blanco, resplandeciente), 100x, campo claro, sin polarizador.

La *Figura 11*, muestra una fotografía de la textura rugosa del mineral barita así como la presencia de goethita y aragonita incrustada en la Barita; estos minerales contaminantes se encuentran en la zona central: la goethita (blanca) es masiva a las 3:00 e incrustada en la aragonita (gris claro). Este mineral es abundante en la periferia del grano de barita central y se encuentra incrustada en el mismo grano.

La imagen siguiente (*Figura 12*) muestra que se tiene una abundante cantidad de goethita diseminada y mezclada con aragonita y algunos trozos de barita.

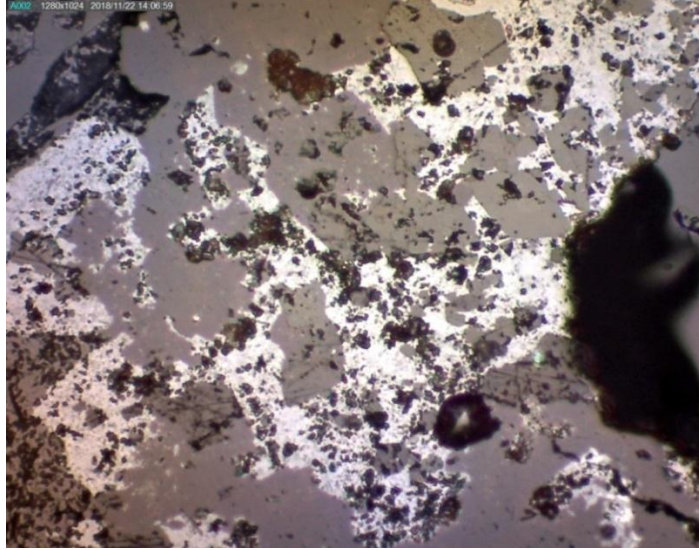


Figura 12. Mineral barita a 100x, campo claro, no polarizado. En blanco se destaca la presencia de goethita y celestita (gris). Presenta una textura tipo caries.

En la *Figura 13*, se observa una goethita blanca y masiva entre la 1:00 y las 6:00, pasando por el centro de una barita rugosa. Dentro de la goethita contiene en su matriz Celestita (SrSO_4) con morfología de tipo equigranular.

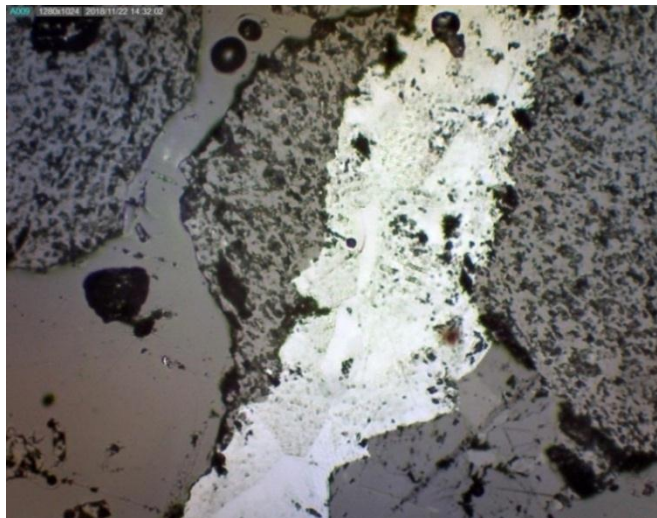


Figura 13. Mineral barita con Goethita (blanco) y granos de Celestita (gris opaco en la goethita), 100x, campo claro, sin polarizador. Une dos granos de Barita.

Finalmente, en la *Figura 14* se observa una partícula de hierro, probablemente de los óxidos magnetita (Fe_3O_4) o hematita (Fe_2O_3). En comparación con la goethita, que es un hidróxido de hierro, esta partícula presenta redondez.

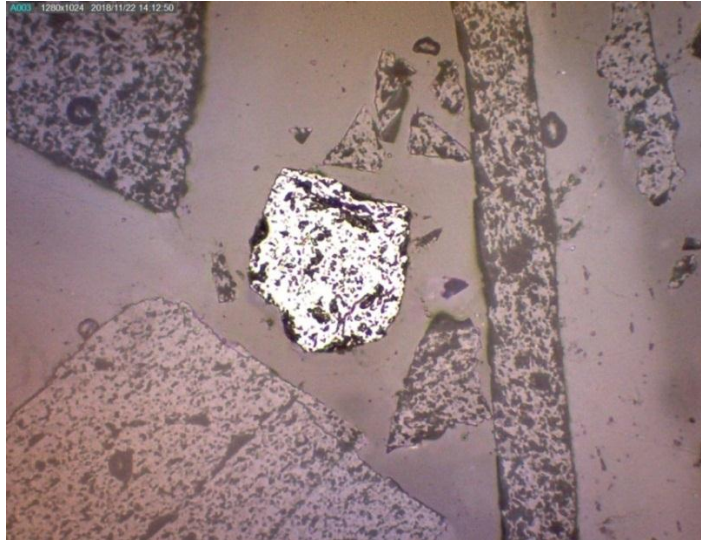


Figura 14. Mineral Barita mostrando un óxido de hierro (blanco), 100x, campo claro, sin polarizador.

Con base en el difractograma, la composición química otorgada por la empresa y lo observado por la menagrafía, se concluye que efectivamente, se tiene barita, aragonita, celestita, cuarzo, goethita y hematita. Se identificaron minerales de goethita y hematita (*Figuras 11, 12, 13 y 14*), se estimó que el 50 % del hierro está en cada uno de estos minerales.

7.1.6. Reconstrucción mineralógica.

Con base en las especies minerales identificadas mediante la difracción de rayos X (DRX), la menagrafía de las colas y la composición química obtenida por medio de

la fluorescencia de rayos X y la reportada por la empresa, se reconstruyó la composición mineralógica.

Se supuso que los elementos Ba, Ca, Sr, Si y Cu se encuentran en forma de barita, aragonita, celestita, cuarzo y chancanthita, respectivamente. No se identificó por DRX a la celestita, pero se tuvo evidencia que la red de la barita está distorsionada por la presencia de estroncio, en forma sustitucional, dado que estos minerales forman una serie sustitucional. No se identificó a la chancanthita pero se puede especular que el cobre se presenta en forma de sulfato y la forma más estable del sulfato es este mineral. El hierro fue identificado menográficamente como goethita y hematita y se supuso que el 50% de hierro está en cada uno de los minerales. Se incluyó la presencia de jadeita y caliofilita como minerales accesorios que explican la presencia de sodio y potasio respectivamente.

El P, Cr, Al y Mn se reportan como óxidos por no tenerse certeza que minerales forman. Así, en conclusión, la composición mineral de la barita, calculada por medio del programa METSIM que se muestra en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Composición mineralógica calculada mediante el METSIM.

Mineral	Fórmula Química	Fracción masa	% Masa
barita	BaSO ₄	0.78	77.82
aragonita	CaCO ₃	0.1	10.14
celestita	SrSO ₄	0.06	5.72
cuarzo	SiO ₂	0.02	2.48
jadeita	NaAlSi ₂ O ₆	0.01	1.31
hematita	Fe ₂ O ₃	0	0.39
goethita	FeOOH	0	0.43
caliofilita	KAlSiO ₄	0.01	0.77
	Cr ₂ O ₃	0.01	0.53
chalcantita	CuSO ₄ *4H ₂ O	0	0.24
	MnO	0	0.1
	Al ₂ O ₃	0	0.04
	P ₂ O ₅	0	0.03
	Total	1.00	100.00

Los demás minerales son supuestos en base a la geología típica de yacimientos de barita en México y a la composición proporcionada por la empresa (Tabla w, del apéndice).

7.2. Pruebas cinéticas y factoriales.

7.2.1. Lixiviaciones cinéticas.

Los resultados arrojados por las pruebas cinéticas y los cuales se muestran en la siguiente tabla, permiten apreciar el efecto que tiene el tiempo de lixiviación sobre la remoción de hierro.

Tabla 10. Resultados de los parámetros de pH, potencial, conductividad y % de hierro recuperado en las pruebas cinéticas ejecutadas a una temperatura de 60°C, 300 RPM y con una concentración de Fe²⁺ en el reactor de 0.48.

Temperatura [°C]	60	Agitación [RPM]	300	Fe ²⁺ en reactor [g]	0.48
Lixiviación	Tiempo [min]	pH	E° [mV]	k [ms]	% Rec Fe ²⁺
Primera	0	0.72	334	81.3	0.0417
	15	1.05	320	50.9	1.7083
	30	1.00	318	73.2	2.6667
	45	1.20	317	39.3	2.5313
Segunda	0	1.20	311	67.6	2.3177
	15	1.29	306	0.07	1.3906
	30	1.30	319	31.9	1.5677
	60	1.49	314	31.9	2.2865
	120	1.51	301	33.4	2.6094
	240	1.53	302	32.6	3.2760

Los resultados de la tabla anterior se representaron gráficamente.

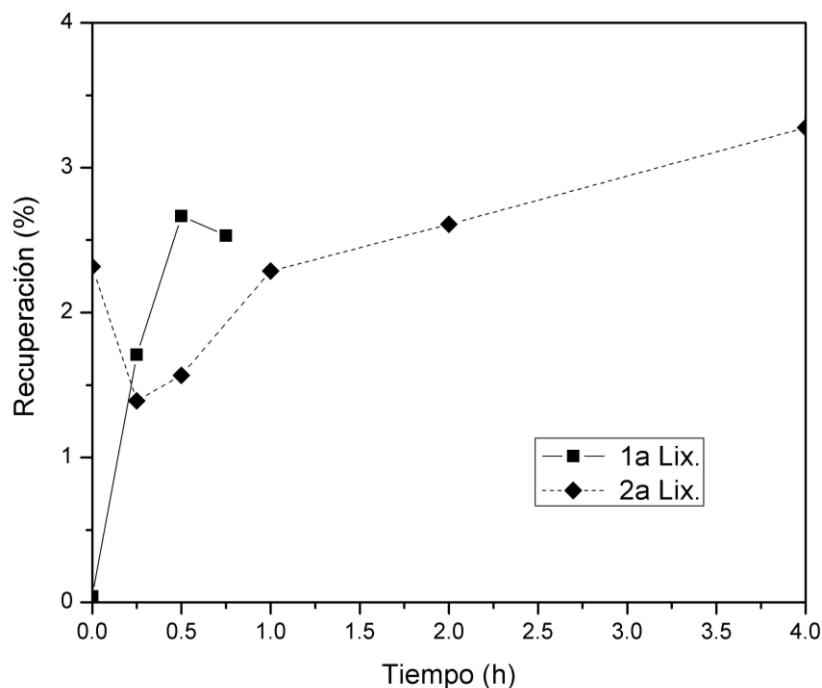
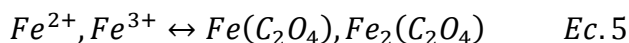


Figura 15. Gráfico de las pruebas cinéticas realizadas, las condiciones de ambas lixivitaciones fueron: 60°C, 300 RPM y concentración de H₂C₂O₄ de 1M.

Por otra parte, en la *Figura 15*, se observa que existe un determinado tiempo para que las recuperaciones de Fe²⁺ aumenten con la presencia de ácido oxálico a dicha concentración. Se denota que la segunda lixiviación no requiere de un tiempo prolongado para tener una recuperación de Fe²⁺, mientras que la primera sí. Posiblemente, este lapso de tiempo es provocado por la presencia de aragonita de al menos un 10% (ver *Tabla w* del apéndice); y este reacciona con mayor velocidad al ácido oxálico que con los minerales de hierro presentes en la barita.

Con los resultados mostrados en las pruebas cinéticas (*Tabla 10*) se denotó que aún con altos tiempos de lixiviación y altas concentraciones del agente lixivante, las recuperaciones de Fe²⁺ se observan muy bajas.

Esto probablemente sea respuesta a una existente competencia entre equilibrios. La disolución de hierro con una gran concentración de ácido oxálico tiende a formar oxalato ferroso y férrico, los cuales a altas concentraciones pueden precipitar. Además, podría existir un efecto autocatalítico, dado que hay una formación de oxalato ferroso, oxalato de hierro III y disolución de hierro en Fe^{3+} que se oxida en Fe^{2+} :



Esto se ha reportado en la literatura, inclusive se ha recomendado que las concentraciones de ácido no fuesen mayores a 0.2 M.

La variación de pH observada indica que hay un aumento conforme los tiempos de lixiviación son prolongados. Dado que, en la técnica de absorción atómica, el hierro tiene un límite de detección al menos 5 ppm, se ve que es necesario adicionar hierro a la solución a lixiviar para asegurar que este el límite de detección se alcance.

7.2.2. Pruebas factorialmente diseñadas.

Los resultados presentados en la *Tabla 11*, pertenecientes a las pruebas factoriales, muestra el efecto de las variables independientes sobre las dependientes.

Tabla 11. Efecto de la temperatura, agitación, concentración y tiempo de lixiviación sobre la recuperación de Fe, el potencial redox, la conductividad y el pH final.

<i>Significancia</i>		Temperatura [°C]	Concentración [M]	Agitación [RPM]	Tiempo [s]
% Rec Fe	Efecto ± Insignificancia	5.45 ± 1.24	36.64 ± 1.24	5.50 ± 1.24	- 4.46 ± 1.24
E° [mV]	Efecto ± Insignificancia	-38.75 ± 2.18	201.88 ± 2.18	-9.00 ± 2.18	9.50 ± 2.18
K [ms]	Efecto ± Insignificancia	-9.85 ± 1.57	46.61 ± 1.57	-1.83 ± 1.57	-3.13 ± 1.57
pH final	Efecto ± Insignificancia	-0.12 ± 0.26	-1.19 ± 0.26	0.13 ± 0.26	-0.12 ± 0.26

Una representación gráfica de estos valores reportados se muestra en las *Figuras 16, 18, 19 y 20*.

De acuerdo con la *Tabla 11* y la *Figura 16*, el efecto que tiene la temperatura sobre las recuperaciones de Fe²⁺ es significativo; es decir, incrementar la temperatura causa un aumento en las recuperaciones. Esto ocurre porque los mecanismos de transporte de masa se aceleran cuando se aumenta la temperatura. También, es posible atribuir este aumento en recuperación de hierro a que a elevadas temperaturas, el producto de solubilidad (Kps) es menor.

En la *Figura 16*, se observa que un aumento de concentración de ácido oxálico y la agitación (RPM) aplicada aumenta la recuperación de hierro. Es sabido que al aumentar la concentración del agente lixivante (el ácido oxálico) y la agitación de la solución, el mecanismo de transporte de masa de los iones hidronio (H⁺) en el seno de la solución, ver *Figuras 5 y 6* de la introducción, se acelera. Por tanto, la concentración de hierro aumenta. El efecto de la concentración del ácido es 7 veces más fuerte que el de la agitación o la temperatura y esto quizá se pueda aprovechar al operar un proceso industrial de remoción del hierro contenido en

una barita, dado que con este dato se podrán comparar los costos de la manipulación de estas variables independientes para aumentar la disolución del hierro.

El tiempo resulta ser una variable significativa, pero de repercusiones negativas debido a que entre más se aumente, menor será la recuperación de Fe^{2+} , ya que cabe recordar que el ácido se vuelve reactivo limitante para efectuar a reacción química y los iones de hierro tendrán la tendencia de formar oxalatos de hierro con los iones oxalato libres por la lixiviación ácida. También, se puede especular que al prolongar excesivamente el tiempo de lixiviación, se da oportunidad al oxalato ferroso o el férrico de precipitarse y esto disminuye la concentración del hierro disuelto en la solución de lixiviación.

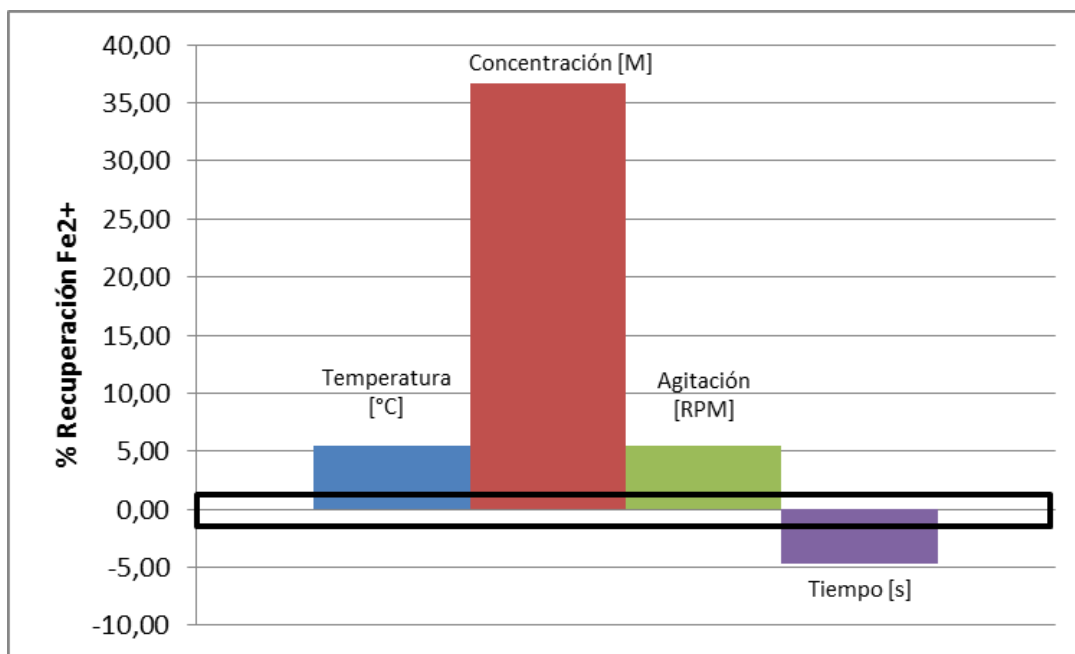


Figura 16. Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre la recuperación de Fe^{2+} , en %.

El diagrama de predominancia de especies mostrado en la *Figura 17*, la zona insoluble de la goethita (FeOOH) tiene lugar a pH desde bajos hasta altos, teniéndose como producto de disolución Fe^{2+} o Fe^{3+} , según sea el pH y el potencial. Aunque este diagrama no aplica exactamente para el equilibrio con una solución con ácido oxálico, estas tendencias podrían mantenerse. Mientras que la magnetita se equilibra con el ion Fe^{2+} a pH relativamente elevados y potenciales bajos. La reducción de los iones férricos a ferrosos o la presencia de iones ferrosos o un potencial menos oxidante favorece la disolución de la goethita. También, se ve que disminuyendo el pH siempre favorece la disolución del hierro. En todas las lixiviaciones, se añadió oxalato ferroso a la solución para alcanzar el límite de detección de la técnica de análisis, quizá por esto, los potenciales (véase *Tabla ñ*) revelan que la especie presente en solución es hierro ferroso (Fe^{2+}) para la mayoría de los experimentos.

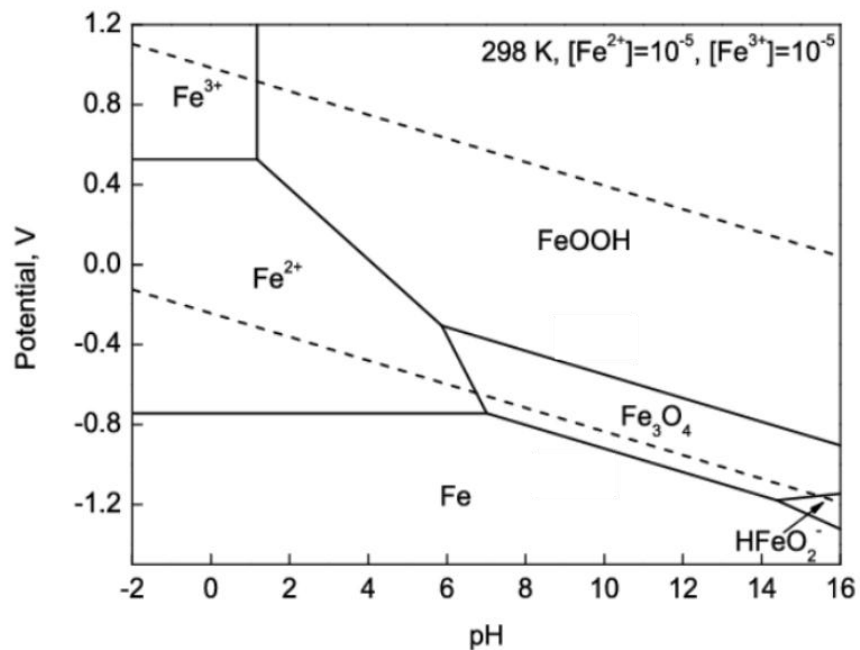


Figura 17. Diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-hidrógeno-oxígeno [16].

En la Figura 18 se presenta el efecto de la temperatura de reacción, la concentración de ácido oxálico, la agitación de la solución y tiempo de lixiviación sobre el potencial redox medido. Cabe señalar que este cambio de potencial está relacionado con el logaritmo del cociente de concentración de ion férrico a ferroso. Por lo cual, a mayor concentración de ion férrico, mayor es el potencial redox.

En la *Figura 18*, se observa que el potencial redox disminuye con un aumento en la temperatura y la agitación de la solución, mientras que aumenta con la concentración de ácido y aumenta levemente con el tiempo.

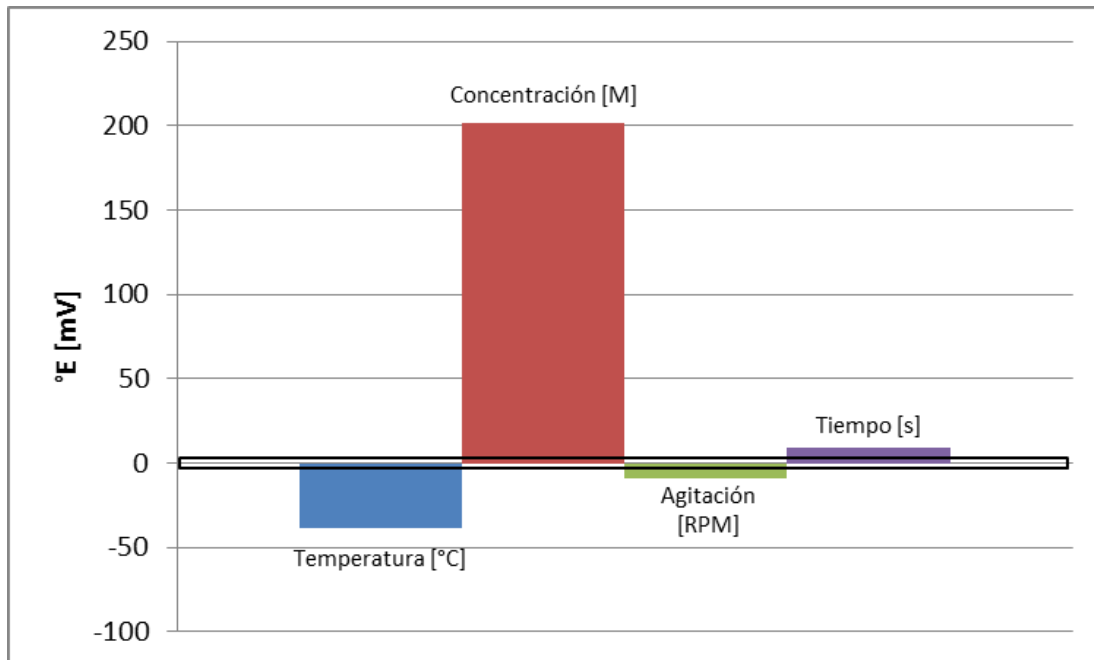


Figura 18. Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre el potencial redox.

Al bajar la temperatura, el potencial se hace más reductor o el ion ferroso se hace un poco más abundante, lo cual es compatible con el efecto de la temperatura sobre la recuperación de hierro. Esto podría interpretarse como que al incrementar

la temperatura se favorece la formación de especies ferrosas, provenientes de la reducción del férrico o su liberación a partir de la disolución de los minerales ferríferos. La reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , modificaría la estructura del mineral, lo que deja un hueco en la red cristalina al salir este catión, permitiendo que los iones H^+ entren y mejorando la solubilidad del hierro, en presencia de pH ácido.

Al aumentar la concentración del ácido oxálico, se eleva la disolución del hierro contenido en los minerales. Además, las condiciones del reactor favorecen la disolución de los óxidos de hierro presentes: la deficiencia de oxígeno [16] y la limitación del paso de luz a la solución, puesto que los complejos de hierro con ácido oxálico son fotosensibles/foto-reactivos. La presencia de ácido oxálico es un factor para la promoción de hierro ferroso, ya que el hierro férrico es capaz de oxidar al ácido oxálico y con ello reducirse, por tanto, el efecto de la concentración es significativo fuerte y positivo, como se observa.

En la Figura 19 se presenta el efecto de la temperatura de reacción, la concentración de ácido oxálico, la agitación de la solución y tiempo de lixiviación sobre la conductividad de la solución medido. Cabe señalar que este cambio de conductividad está relacionado con la concentración de los iones hidronio, oxalato, férrico y ferroso. Por lo cual, a mayor concentración de iones se tendrá mayor conductividad, siendo el hidronio el que más aporta por poseer la mayor conductividad específica.

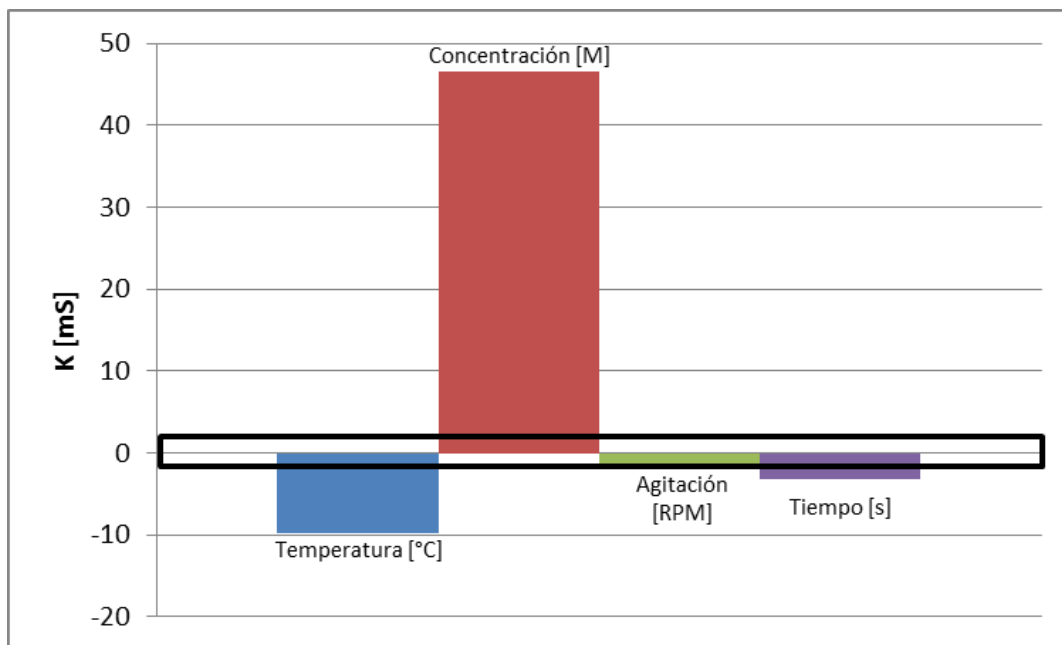


Figura 19. Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre la conductividad en la solución.

De acuerdo con la *Figura 19* y la *Tabla 11*, presentada con anterioridad, la concentración tiene un efecto significativamente positivo y grande mucho mayor que el de la temperatura y el tiempo. Reconociendo que la solución de lixiviación es un electrolito: existe un aumento en la conductividad a medida que aumenta la concentración del ácido [17]. Sin embargo, a partir de un valor de concentración, la conductividad comienza a disminuir, debido a las interacciones entre los iones dificultan la conducción de la corriente. Estas interacciones pueden ser las reacciones que consumen al ion hidronio, la precipitación de los complejos de hierro-ácido oxálico. La disminución de la conductividad con el aumento de la temperatura puede atribuirse a una mayor velocidad de las reacciones que consumen ácido o forman complejos de hierro-oxalato. La agitación tiene un efecto pequeño, por lo que pueden ser despreciados los efectos de ésta variable.

En la Figura 20 se presenta el efecto de la temperatura de reacción, la concentración de ácido oxálico, la agitación de la solución y tiempo de lixiviación sobre la variación del pH de la solución de lixiviación.

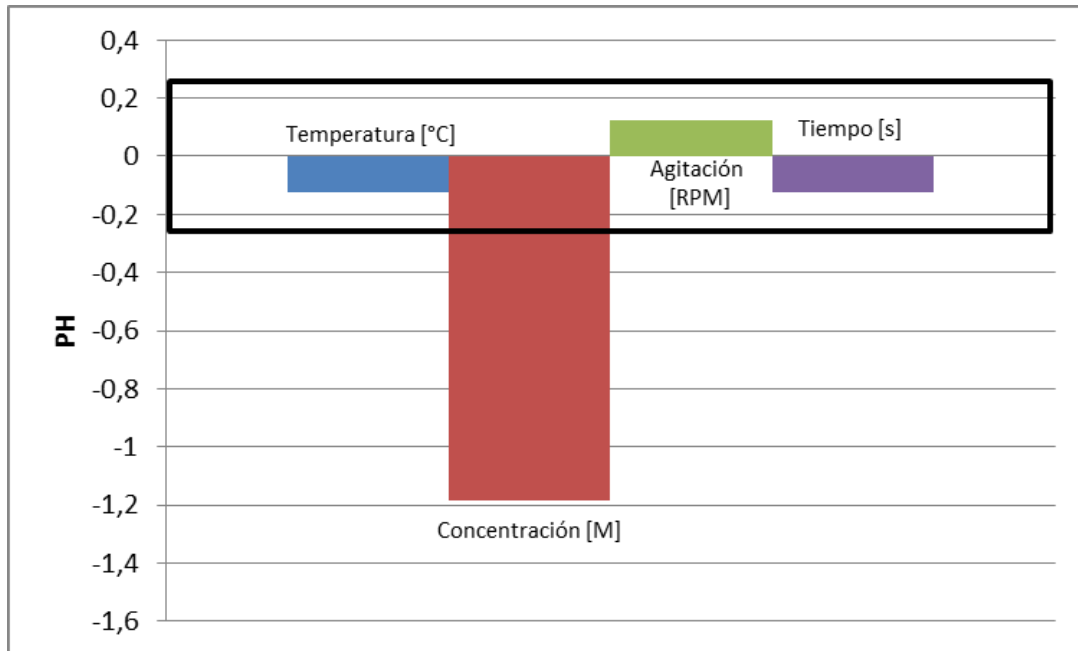


Figura 20. Efecto de la temperatura, concentración, agitación y tiempo de lixiviación sobre el pH final.

Cabe señalar que este cambio de pH está relacionado con la concentración de los iones hidronio. Una variación de pH positiva indica que el pH final es mayor que el inicial y viceversa. Por lo cual, a mayor variación positiva de pH, es mayor el consumo de ácido y viceversa.

Como se puede observar de la Figura 20, el cambio de pH es el único efecto significativamente dependiente a la concentración, siendo grande y negativo; es decir, el pH disminuye conforme sea aumentada la concentración de ácido. La explicación a este fenómeno surge a partir de que el ácido oxálico es capaz de disociarse, disminuyendo así el pH de la solución lixivante y con ello fomentar la facilidad de formar oxalato ferroso como precipitado. Esto a su vez permite dar

una explicación a los cristales de oxalato ferroso que estuvieron presentes en algunas de las pruebas factoriales.

7.3. Blanqueamiento de barita.

De acuerdo con una observación cualitativa de las muestras que fueron lixiviadas, se consideró que el mayor grado de blancura presentado en la Barita es bajo las condiciones de lixiviación: 8 horas, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ de 0.2 M, 400 RPM y 80°C . A continuación se muestra en la figura 14, una partícula de barita con poco porcentaje de goethita con respecto a la cantidad de barita.

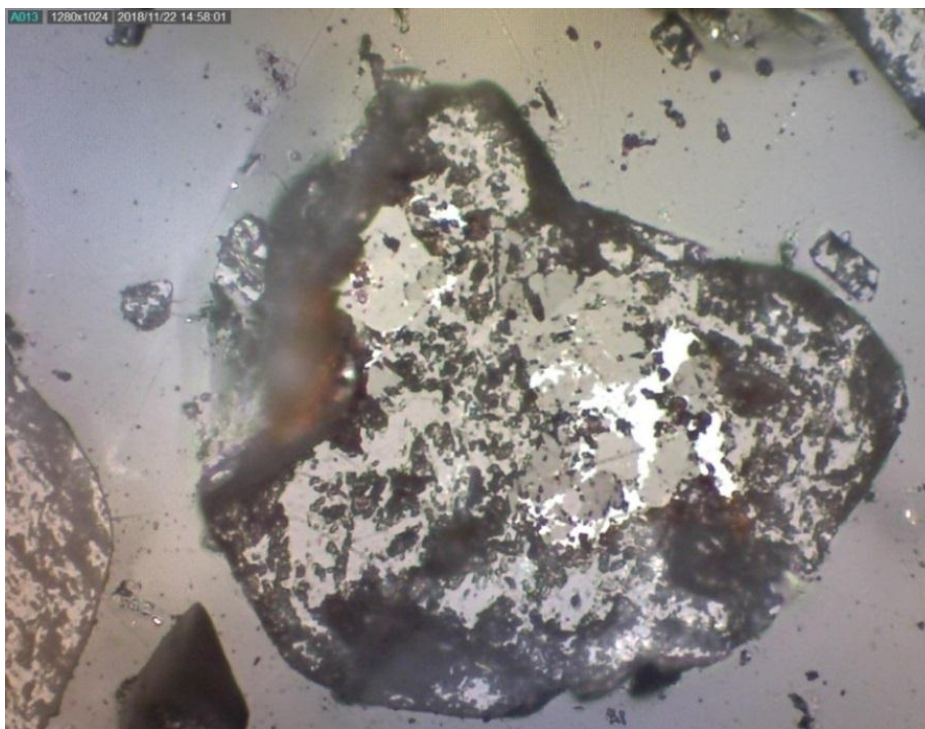


Figura 21. Partícula de barita lixiviada bajo las condiciones de 8 horas, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ de 0.2 M, 400 RPM y 80°C . Se presentan islas de goethita (blanco) dispersas en celestita (gris) y ambas encapsuladas en barita, 200x, campo claro, sin polarizador.

Se tomó otra fotografía, en la cual se aprecian las reflexiones internas del mineral. Esta se muestra a continuación en la *Figura 22*.

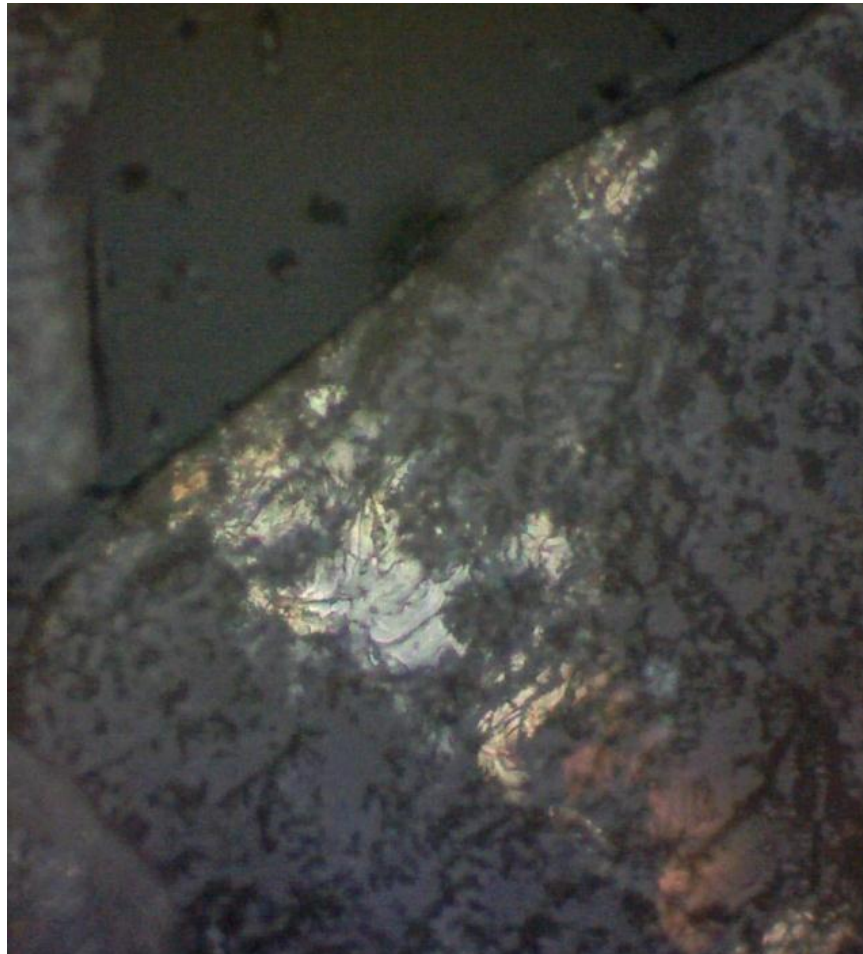


Figura 22. Partícula del mineral de barita; de las 12:00 a las 4:00 se aprecian reflexiones internas. Campo claro, 200x, con polarizador.

La preparación menagráfica de una de las muestras lixiviadas, la que presentó un mayor grado de blancura, permitió observar que si se tiene una diferencia del producto de llegada (sin lixiviar) con el de salida (lixiviado).

Respecto a las muestras de barita, esta fue blanqueada en cada una de las pruebas pero en menor grado. Se encontró que para una prueba de 8 horas, concentración de ácido de 0.2 M, temperatura de 80°C y 400 RPM. Esto permite

afirmar que la concentración elevada de ácido, así como la temperatura y RPM tienen un efecto positivo sobre el blanqueamiento, pero no significa que las recuperaciones de Fe^{2+} sean elevadas, pues en el experimento hay una competencia entre la calcita del mineral, con la goethita y otros óxidos de Fe presentes la barita.

8. CONCLUSIONES

Con base en la composición reportada por medio de fluorescencia de rayos X, la identificación de los minerales más abundantes en la barita empleando la técnica de difracción de rayos X, menagrafía y la aplicación del METSIM, se pudo calcular y reconstruir la composición mineralógica de la barita bajo estudio.

Se confirma la hipótesis: en el rango de condiciones estudiadas para la lixiviación del hierro contenido en una barita con ácido oxálico, la eficiencia de remoción del hierro contenido es fuertemente dependiente de la temperatura y la concentración del ácido oxálico.

La agitación tuvo un efecto pequeño y positivo sobre la disolución del hierro.

El tiempo de lixiviación tuvo un efecto negativo.

Las mejores condiciones de lixiviación son a 8 horas, 0.2 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 80°C y 400 RPM.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mottana, A., et al. Guía de minerales y rocas. Ed. Grijalbo. (1980): 118, 119.
- [2] Kraus, H. E., et al. Mineralogía. Madrid. Ediciones del Castillo. (1967): 620, 621.
- [3] Secretaria de Economía (SE), Coordinación General de Minería. (Diciembre, 2016). Perfil de mercado de la barita. Recuperado el 2 de Marzo del 2018.
- [4] Servicio Geológico Mexicano, SGM. (2018). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2017. Recuperado el 25 de Febrero del 2019.
- [5] U.S. Geological Survey, USGS. (Enero, 2018). Mineral Commodity Summaries. Recuperado el día 2 de Marzo del 2019, de: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>
- [6] Ranking de los principales países productores de barita a nivel mundial en 2017, en miles de toneladas métricas. (Febrero, 2018). Recuperado el 25 de Febrero del 2019, de: <https://es.statista.com/estadisticas/600882/paises-lideres-en-la-produccion-de-barita-a-nivel-mundial/>
- [7] Schlumberger. (-). OilfieldGlossary: Agentequelante. Recuperado el 16 de Marzo del 2019, de: https://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/c/chelating_agent.aspx
- [8] Castaño, J.G.; Arroyave, C. La funcionalidad de los óxidos de hierro. Grupo de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquía, Medellín, Colombia. (1997): 274 – 280.
- [9] Ghosh, A., Shanker, H., Principles of extractive metallurgy; Chapter 11: Hidrometallurgy. 2a Ed. U.S.A. John Wiley & Sons.(1991). p.p. 270,271.

- [10] García, M.; Pineda, A. (). Características generales de la barita y estudio geológico minero de la mina "La Mixteca", municipio de Santiago Tamazola, Estado de Oaxaca. Tesis. Facultad de Ingeniería. (2004). UNAM.
- [11] Cornell, R.M. and Schindler, P.W. Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. *Clays Clay Miner.*, 35(5) (1987): 347 – 352.
- [12] Kontopoulos, A., Panias, D., Taxiarchou, M. and Paspaliaris, I., Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions. Elsevier Science. (1995): 257 – 264.
- [13] Murphy, T. Design and analysis of industrial experiments. American Cyanamid Co. (1977): 168 – 182.
- [14] Flores, M. Lixiviación alcalina de escorias vanadíferas, Tesis. (2007). UNAM.
- [15] Hernández Cruz, L. E. (2014). Estudio de la remoción de hierro de arcillas caoliníticas mediante el uso de ácidos orgánicos.
- [16] Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., & Cruz-Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485-497.
- [17] Gómez, C.; González, R.; Viruela, R. (2009). Conductividad de las disoluciones electrolíticas. Recuperado el 3 de Abril del 2018, de: http://ocw.uv.es/ciencias/1-1/teo_conductividad_nuevo.pdf

Apéndice

Cálculo de criterio de concentración.

Su utilidad radica en el conocimiento de si es viable o no realizar una separación de tipo gravimétrica en función de las densidades de los minerales presentes en la muestra de Barita.

$$C.C = \frac{\rho_h - \rho_f}{\rho_l - \rho_f} \dots (1)$$

Las densidades del fluido (ρ_f , en este caso el agua), del mineral pesado (ρ_h) y del mineral ligero (ρ_l) se anexan a continuación.

Tabla u. Valores de densidades de los principales minerales contenidos¹ en la Barita.

Mineral	Densidad [gcm ⁻³]
Calcita	2.7
Barita	4.2
Hematita	5.2

Se anexa un ejemplo de cálculo de C.C.:

$$C.C (CaO_3/Fe_2O_3) = \frac{5.2-1}{2.7-1} = 1.88 \dots (2)$$

¹De acuerdo con la composición dada por la empresa.

Cálculo de preparación de disoluciones.

Para la preparación de cada disolución se tomó en cuenta el volumen a preparar, la concentración, la pureza y el peso molecular del ácido oxálico. Para 4L de $C_2H_2O_4$, con $[M]= 0.05$, se hizo lo siguiente.

$$4000 \text{ ml} \times \frac{0.05 \text{ mol } C_2H_2O_4}{1000 \text{ ml } C_2H_2O_4} \times \frac{90.03 \text{ g } C_2H_2O_4}{1 \text{ mol } C_2H_2O_4} \times \frac{100 \text{ g } C_2H_2O_4}{99.6 \text{ g } C_2H_2O_4} = 18.08 \text{ g } C_2H_2O_4 \dots (3)$$

Se repitió este cálculo para 2L de $C_2H_2O_4$, con $[M]= 0.125$; 4L de $C_2H_2O_4$, con $[M]= 0.2$ y $C_2H_2O_4$ $[M]= 0.125$.

La disolución de aforo se preparó a partir de conocer la concentración de H^+ , el peso molecular (36.5 g/mol), su pureza (36.6 %) y la densidad (1.185 g/ml) del ácido clorhídrico.

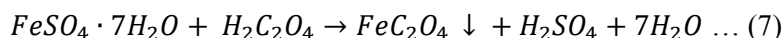
$$pH = 2 \rightarrow [H^+] = 10^{-2} \text{ mol} \dots (4)$$

$$36.5 \frac{\text{g HCl}}{\text{mol}} \times 0.02 \text{ mol} = 0.73 \text{ g HCl} \dots (5)$$

$$0.73 \text{ g HCl} \times \frac{100 \text{ g HCl}}{36.6 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ ml HCl}}{1.185 \text{ g HCl}} = 1.68 \text{ ml HCl} \dots (6)$$

Cálculo para la síntesis de 100 g de FeC_2O_4 .

Se desea preparar 100 g de oxalato ferroso (FeC_2O_4) a partir de reaccionar sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) con ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), tal como se muestra siguiente reacción:

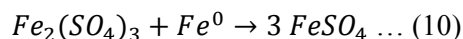


Se obtuvo las siguientes cantidades estequiométricas requeridas para 100 g de FeC_2O_4

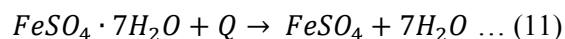
$$100 \text{ g } FeC_2O_4 \times \frac{1 \text{ mol } FeC_2O_4}{143.845 \text{ g } FeC_2O_4} \times \frac{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 \text{ mol } FeC_2O_4} \times \frac{278.9 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 193.88 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O \dots (8)$$

$$193.88 \text{ g de } FeSO_4 \cdot 7H_2O \times \frac{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{278.9 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O} \times \frac{1 \text{ mol } H_2C_2O_4}{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O} \times \frac{90.03 \text{ g } H_2C_2O_4}{1 \text{ mol } H_2C_2O_4} = 65.585 \text{ g } H_2C_2O_4 \dots (9)$$

La síntesis de FeC_2O_4 se partió de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) que reacciona con Hierro puro (Fe) para dar sulfato ferroso ($FeSO_4$):



Se calculó la cantidad de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ requerida tal que fuese anhidro.



$$193.88 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O \times \frac{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{278.9 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O} \times \frac{151.845 \text{ g } FeSO_4 \cdot 7H_2O}{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 105.56 \text{ g } FeSO_4 \dots (12)$$

A partir de ese dato se determinó la cantidad de sulfato férrico y hierro de alta pureza requeridos para precipitar oxalato ferroso.

$$105.56 \text{ g } FeSO_4 \times \frac{1 \text{ mol } FeSO_4}{151.845 \text{ g } FeSO_4} \times \frac{1 \text{ mol } Fe}{3 \text{ mol } FeSO_4} \times \frac{55.845 \text{ g } Fe}{1 \text{ mol } Fe} = 12.9408 \text{ g } Fe \dots (13)$$

$$12.9408 \text{ g } FeSO_4 \times \frac{1 \text{ mol } Fe}{55.845 \text{ g } Fe} \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } Fe} \times \frac{399.69 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3}{1 \text{ mol } Fe_2(SO_4)_3} = 92.6190 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3 \dots (14)$$

Debe considerarse que este producto es fotosensible además de contener dos aguas de hidratación.

Determinación de cantidad de oxalato ferroso a adicionar en el reactor.

De acuerdo con las pruebas cinéticas, se determinó que se requiere al menos 5 ppm de Fe^{2+} en la alícuota de 5 ml de muestra lixiviada y aforada a 50 ml, por lo que se adicionó oxalato ferroso tal que el mínimo contenido en el reactor fuese de 0.025 g de Fe^{2+} .

$$5 \frac{mg Fe^{2+}}{L} \times \frac{1 g Fe^{2+}}{1000 mg Fe^{2+}} = 5 \times 10^{-3} \frac{g Fe^{2+}}{L} \dots (15)$$

Aplicando la ecuación $C_1V_1 = C_2V_2$, siendo $C_1 = 5 \times 10^{-3} \frac{g Fe^{2+}}{L}$, $V_1 = 50 ml$ y $V_2 = 5 ml$, se conoce que el la cantidad de Fe^{2+} contenido en la alícuota de 5 ml, dando $C_2 = 5 \times 10^{-2} \frac{g Fe^{2+}}{L}$. Multiplicando esta C_2 por el volumen del reactor se obtiene 0.025 g de Fe^{2+} .

Con este valor mínimo de Fe^{2+} y empelando los pesos moleculares del oxalato ferroso di-hidratado con Fe^{2+} , se obtiene la cantidad de oxalato ferroso a adicionar en el reactor.

$$0.025 g Fe^{2+} \times \frac{179.9 g FeC_2O_4 \cdot 2H_2O}{55.845 g Fe^{2+}} = 0.08 g FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \dots (16)$$

Diseño factorial

A continuación, se muestra la *Tabla b*, en la cual se tiene la secuencia en que los experimentos factoriales fueron realizados.

Tabla b. Matriz de experimentos en las pruebas factoriales.

	X1	X2	X3	X4
	M	°C	Hrs	RPM
-	0.05	60	4	300
Cp	0.125	70	6	350
+	0.2	80	8	400
No. Exp	Relación entre las variables			
1	-	-	-	-
2	-	-	-	+
3	-	-	+	-
4	-	-	+	+
5	-	+	-	-
6	-	+	-	+
7	-	+	+	-
8	-	+	+	+
9	+	-	-	-
10	+	-	-	+
11	+	-	+	-
12	+	-	+	+
13	+	+	-	-
14	+	+	-	+
15	+	+	+	-
16	+	+	+	+

El área de trabajo utilizada para las lixiviaciones factoriales se muestra en la siguiente figura:



Figura 23. Equipos usados para los experimentos factoriales: reactor enchaquetado recubierto con tela negra, potenciómetro, bomba de vacío, matraz kitasato, soporte universal con pinza, pissetas con solución de aforo y agua destilada.

Valores reportados en los experimentos factoriales.

Se realizó un promedio de los duplicados para cada muestra, los cuales se muestra a continuación.

Tabla ñ. Valores de las corridas factoriales.

No. Exp	X1 M	X2 °C	X3 Hrs	X4 RPM	Y1 %Rec	Y2 E° [mV]	Y3 K [mS]	Y4 pH
1	0,05	60	4	300	14,3519	260,50	3,885	2,035
2	0,05	60	4	400	9,4925	269,50	3,000	1,870
3	0,05	60	8	300	22,5550	275,00	2,710	1,965
4	0,05	60	8	400	15,3519	243,50	2,400	2,340
5	0,05	80	4	300	20,4873	280,00	2,470	1,760
6	0,05	80	4	400	28,7217	231,00	1,858	2,565
7	0,05	80	8	300	18,1852	274,00	1,995	1,850
8	0,05	80	8	400	28,2165	276,00	2,605	1,850
9	0,2	60	4	300	19,7008	291,00	29,050	1,495
10	0,2	60	4	400	40,9665	284,00	25,700	1,615
11	0,2	60	8	300	24,2633	284,00	13,610	1,670
12	0,2	60	8	400	20,1227	297,00	11,290	1,415
13	0,2	80	4	300	23,5029	294,00	13,170	1,440
14	0,2	80	4	400	50,4873	276,50	18,255	1,780
15	0,2	80	8	300	24,1019	302,00	25,300	1,380
16	0,2	80	8	400	17,7633	311,00	12,430	1,160

A partir de esos datos se obtuvo una varianza ponderada en función de la siguiente ecuación:

$$s^2 = \frac{\sum(r_i - 1)s_i^2}{\sum(r_i - 1)} \dots (17)$$

Dónde r_i es el número de pruebas realizadas, $(r_i - 1)$ son los grados de libertad y s_i^2 es la varianza de la variable a la que se le medirá su efecto. Mediante la raíz cuadrada de varianza se obtuvola desviación estándar.

Los efectos de las variables se calculan a partir de la ecuación:

$$\frac{\Sigma(\text{respuestas altas}) - \Sigma(\text{respuestas bajas})}{\text{Mitad de número de pruebas}} \dots (18)$$

También se obtuvo el valor de significancia de cada una de las variables con el objetivo de conocer los efectos de las variables sobre el experimento. Los cálculos requeridos fueron realizados mediante el conocimiento de la t de student en función de los grados de libertad totales en el experimento [13]. Se empleó una confianza del 95%.

La ecuación empleada fue la siguiente:

$$\text{Efecto principal} \pm \frac{t_s}{\sqrt{\frac{N}{4}}} \dots (19)$$

Dónde t_s es la t de student, N son el número de pruebas factoriales realizadas.

Tabla s. Grado de significancia, efectos altos, efectos bajos de cada variable modificada en los experimentos.

<i>Significancia</i>		Temperatura [°C]	Concentración [M]	RPM	Tiempo [s]
% Rec Fe	Suma (+)	569,18	759,31	211,12	170,56
	Resta (-)	525,59	466,15	167,15	207,71
	Diferencia	43,60	293,16	43,97	-37,15
	Efecto	5,45	36,64	5,50	-4,64
	Banda de insignificancia	1,24	1,24	1,24	1,24
E° [mV]	Suma (+)	6061,5	7898,50	2188,50	2262,50
	Resta (-)	6371,5	6283,50	2260,50	2186,50
	Diferencia	-310	1615,00	-72,00	76,00
	Efecto	-38,75	201,88	-9,00	9,50
	Banda de insignificancia	2,18	2,18	2,18	2,18
K [ms]	Suma (+)	181,2375	436,95	77,54	72,34
	Resta (-)	260,015	64,06	92,19	97,39
	Diferencia	-78,7775	372,89	-14,65	-25,05
	Efecto	-9,8471875	46,61	-1,83	-3,13
	Banda de insignificancia	1,57	1,57	1,57	1,57
pH	Suma (+)	39,805	40,00	14,60	13,63
	Resta (-)	40,785	49,49	13,60	14,61
	Diferencia	-0,98	-9,49	1,00	-0,98
	Efecto	-0,1225	-1,19	0,13	-0,12
	Banda de insignificancia	0,26	0,26	0,26	0,26

Tabla w. Análisis vía fluorescencia de rayos X elaborado por la empresa.

BARRIDO POR FRX (Análisis Químico Semicuantitativo)			
ELEMENTO IDENTIFICADO			
<i>(Expresado como óxido)</i>			
<i>Na₂O</i>	<i>Oxido de sodio</i>	<i>(%)</i>	0.22
<i>Al₂O₃</i>	<i>Oxido de aluminio</i>	<i>(%)</i>	0.68
<i>SiO₂</i>	<i>Oxido de silicio</i>	<i>(%)</i>	3.88
<i>P₂O₅</i>	<i>Oxido de fósforo</i>	<i>(%)</i>	0.03
<i>SO₃</i>	<i>Oxido de Azufre</i>	<i>(%)</i>	24.46
<i>Cl</i>	<i>Cloro</i>	<i>(%)</i>	0.01
<i>K₂O</i>	<i>Oxido de potasio</i>	<i>(%)</i>	0.25
<i>CaO</i>	<i>Oxido de calcio</i>	<i>(%)</i>	6.21
<i>Cr₂O₃</i>	<i>Oxido de cromo</i>	<i>(%)</i>	0.58
<i>MnO</i>	<i>Oxido de manganeso</i>	<i>(%)</i>	0.11
<i>Fe₂O₃</i>	<i>Oxido de hierro</i>	<i>(%)</i>	0.85
<i>CuO</i>	<i>Oxido de cobre</i>	<i>(%)</i>	0.09
<i>SrO</i>	<i>Oxido de estroncio</i>	<i>(%)</i>	3.53
<i>BaO</i>	<i>Oxido de bario</i>	<i>(%)</i>	55.9
<i>PxC</i>	<i>Perdidas x Calcinación</i>	<i>(%)</i>	3.20

Nota: Los valores aquí reportados son aproximados y corresponden al % en peso de cada elemento detectado.

Tabla h. Análisis por difracción de rayos X, elaborado por la empresa, de los componentes principales de la muestra.

ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X

La composición mineralógica de la muestra recibida se indica a continuación en la siguiente tabla:

<i>Especie Identificada</i>		
BaSO₄	<i>(Barita)</i>	85.00%
CaCO₃	<i>(Calcita)</i>	11.1%
SiO₂	<i>(Cuarzo)</i>	3.9%

Nota: Los valores de % indicados en esta tabla de análisis mineralógico deberán ser considerados solo como una aproximación a la concentración real de cada especie.

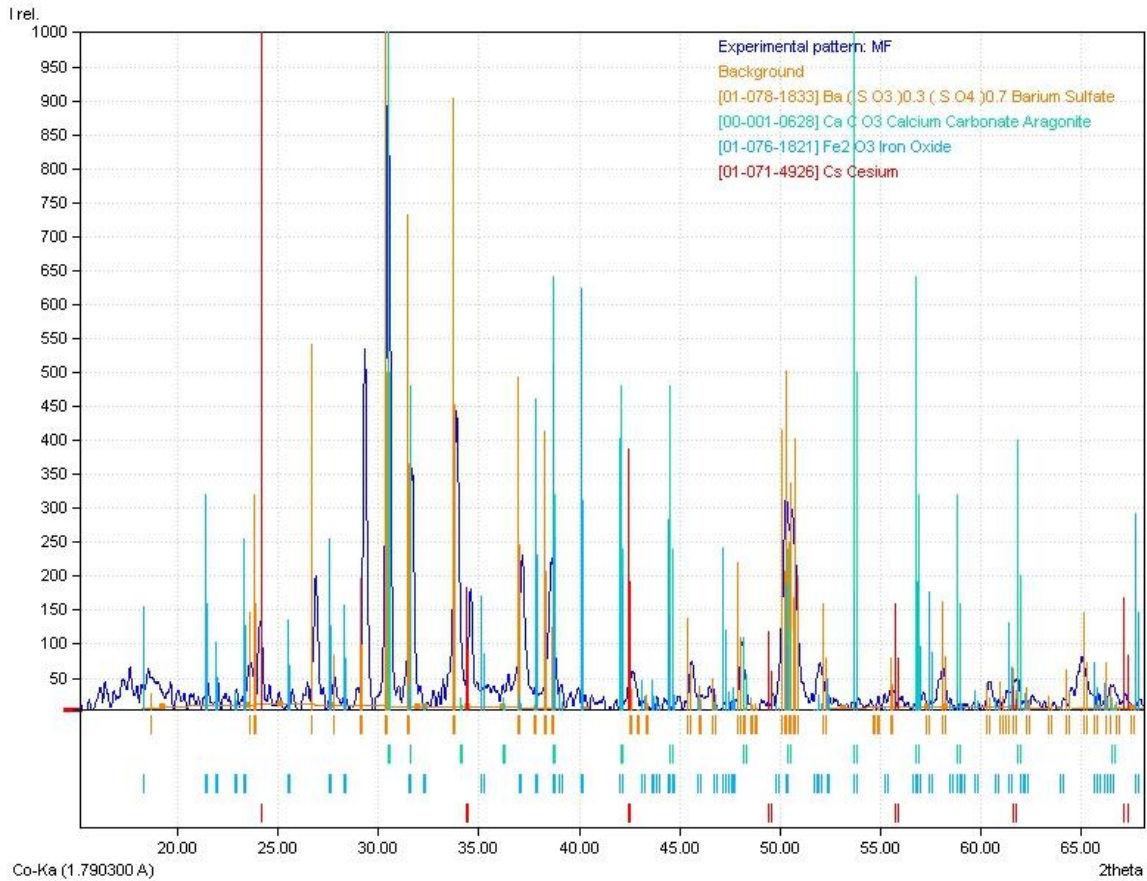


Figura 24. Segundo difractograma de la muestra de colas pulverizadas del mineral, escala de 15° a 100°, tiempo de 1 hora 53 minutos, ángulo de incidencia en el intervalo 15° a 100°, con un paso de 0.02°. La lámpara usada fue de Cobalto (Co).