



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**USO DEL CINC EN LA DISOLUCION REDUCTIVA DEL HIERRO  
CONTAMINANTE DE UNA BARITA**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**PRESENTA  
CALVIN PEREZ SANCHEZ**

**DIRECTOR DE TESIS  
JOSE ANTONIO BARRERA GODINEZ**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2022.**



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.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor Huerta Cerdán Antonio.**  
**VOCAL:**                           **Profesor Barrera Godínez José Antonio.**  
**SECRETARIO:**               **Profesor Zúñiga Pérez Miguel Ángel.**  
**1ER SUPLENTE:**           **Profesor Flores Álvarez José Fernando.**  
**2DO SUPLENTE:**           **Profesor Hernández Mendoza Ilse Irene.**

### **SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**Laboratorio 212. Edificio D. Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica,  
Facultad de Química, UNAM.**

**Asesor del tema:**

**Dr. José Antonio Barrera Godínez.**

**Supervisor técnico:**

**Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez.**

**Sustentante:**

**Calvin Pérez Sánchez.**

## **Dedicatoria.**

Este trabajo se lo dedico de forma muy especial a mi hermosa familia ya que sin ellos este trabajo no podría a ver sido completado con éxito.

**A mi madre María Esther Sánchez Benítez**, gracias por tu amor incondicional, apoyo y confianza en todo lo que he realizado en mi vida, gracias por ser ese pilar que nos permitió a mí y mis hermanos poder convertirnos en unos profesionistas y personas de bien. GRACIAS MADRE.

**A mis hermanos Ralph, Robin y Carlos**, gracias por su apoyo y compañía en todos los aspectos de mi vida, ya sea en los buenos y malos momentos, son los mejores hermanos del mundo.

**A mis amigos Edgar, David y Miguel**, gracias por su apoyo y amistad en nuestra vida universitaria en especial durante la última etapa de nuestra vida universitaria y que nuestra amistad perdure el resto de nuestras vidas.

**A mi padre Carlos Pérez Martínez**, gracias por tu apoyo.

MUCHAS GRACIAS A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE ME HAN AYUDADO Y APORTADO UN GRANITO DE ARENA PARA CONVERTIRME EN LA PERSONA QUE SOY.

## **Agradecimientos.**

### **Al Dr. José Antonio Barrera.**

Muchas gracias por su paciencia y guía doctor, ya me esto me permitió concluir este trabajo y cumplir un objetivo muy importante para mí.

### **Al Dr. Ciro Márquez Herrera.**

Por los análisis químicos de hierro y la asesoría correspondiente.

### **Al Dr. Francisco Javier Garfias Vázquez.**

Por el apoyo brindado para la realización de esta Tesis.

### **A la empresa Baramin ([www.baramin.com](http://www.baramin.com)).**

En especial a Antonio Hernández, quien proporcionó la muestra del mineral de Barita utilizada en esta tesis.

### **A la UNAM.**

Gracias por permitirme pertenecer a esta gran entidad nacional. ¡Por mi raza hablara el espíritu!

¡MEXICO, UNIVERSIDAD!

¡GOYA! ¡GOYA!

¡CACHUN, CACHUN, RA, ¡RA!

¡CACHUN, CACHUN, RA, ¡RA!

¡GOYA!

¡¡UNIVERSIDAD!!

## Resumen.

El mineral de Barita está compuesto principalmente de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), y en asociaciones con minerales como son el cuarzo, fluorita, galena, esfalerita, y calcopirita. El uso principal de este mineral se ubica en la industria petrolera como agente espesante en los lodos de perforación, así como en la industria de los recubrimientos y más recientemente en la industria de las pinturas. El sulfato de bario proveniente de la barita es un excelente colorante blanco económico y de gran abundancia en varias regiones del planeta. Para obtener un colorante blanqueador a partir de la barita es necesario retirar los elementos colorantes del mineral de barita como lo es el hierro, existiendo diversos métodos en el mercado y en estudio para dicho fin. De esta manera se puede obtener un agente blanqueador relativamente barato y de considerable abundancia, siendo una futura fuerte competencia a otros agentes blanqueadores como al dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). México posee una gran riqueza mineral, y dentro de los minerales no metálicos existentes en el país, la barita se encuentra en cantidades significativas, posibilitando desarrollar una industria próspera alrededor de este mineral.

Este trabajo busca contribuir al panorama anteriormente planteado mediante la propuesta y estudio de un proceso de purificación o blanqueamiento de la barita el cual consiste en una lixiviación dinámica de carácter ácido - reductiva, utilizando como agente lixivante al ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en diferentes concentraciones, y como agente reductor al cinc en diferentes proporciones, manteniendo constante la temperatura del proceso ( $56\text{ }^\circ\text{C}$ ) y agitación (400 RPM), hasta un tiempo máximo de proceso de 2 horas. El procedimiento experimental fue diseñado de forma factorial para de esta manera determinar las variables que influyen directamente en el proceso propuesto.

En este estudio se encontró que una concentración alta del ácido sulfúrico ayuda a disolver al hierro de la barita y en menor medida el uso del cinc como agente reductor del sistema en intervalos de tiempo de 60 - 120 minutos. Sin embargo, de acuerdo a los datos obtenidos, los factores de concentración ácido sulfúrico, masa de cinc y tiempo de reacción no tuvieron un impacto significativo en la disolución del hierro de la barita en las condiciones de temperatura ( $56\text{ }^\circ\text{C}$ ) y agitación (400 RPM) de trabajo. También se puede resaltar que, dejando de considerar el efecto no significativo de los tres factores anteriores mencionados, el factor que más contribuye a la disolución de la barita es el ácido sulfúrico secundado por el cinc y finalmente el tiempo de lixiviación.

## INDICE

Lista de Tablas.

Lista de Figuras.

<b>1-Introducción.</b>	<b>1</b>
<b>1.1-Hipotesis.</b>	<b>2</b>
<b>1.2-Objetivos.</b>	<b>3</b>
<b>2-Barita.</b>	<b>3</b>
<b>2.1-Especificaciones de la Barita según su uso.</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1-Grado Lodo de Perforación (Barita Pesada).</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2-Grado Relleno para Pintura.</b>	<b>6</b>
<b>2.1.3-Barita Cruda Grado Perforación.</b>	<b>6</b>
<b>2.1.4-Sulfato de Bario Precipitado.</b>	<b>7</b>
<b>2.2-Distribucion Geográfica y Productiva de la Barita en México.</b>	<b>7</b>
<b>2.2.1-Nuevo León.</b>	<b>8</b>
<b>2.2.2-Sonora.</b>	<b>9</b>
<b>2.2.3-Coahuila.</b>	<b>9</b>
<b>2.2.4-Chiapas.</b>	<b>9</b>
<b>2.3-Produccion de Barita Nacional.</b>	<b>11</b>
<b>2.4-Comportamiento de la Producción de Barita Nacional y en el Mundo.</b>	<b>15</b>
<b>2.5-Proceso Productivo.</b>	<b>19</b>
<b>2.5.1-Extracción.</b>	<b>19</b>
<b>2.5.2-Trituración.</b>	<b>19</b>
<b>2.5.3-Concentración.</b>	<b>19</b>
<b>2.5.4-Secado.</b>	<b>19</b>

2.5.5-Molienda. -----	19
2.5.6-Envasado. -----	20
2.6-Usos de la Barita. -----	21
2.6.1-Materia Prima de Lodos de Perforación. -----	21
2.6.2-Pinturas. -----	21
2.6.3-Química. -----	21
2.6.4-Medicina. -----	22
2.6.5-Vidrio. -----	22
2.6.6-Relleno. -----	22
2.6.7-Industria Plástica. -----	22
2.6.8-Aplicaciones Automotrices. -----	22
2.6.9-Industria del Papel. -----	22
2.6.10-Cosméticos. -----	23
2.6.11-Construcción. -----	23
2.6.12-Industria del Hule. -----	23
2.6.13-Recubrimientos. -----	23
2.6.14-Metalurgia. -----	23
2.6.15-Carbonato de Bario. -----	24
2.6.16-Sustitutos. -----	24
3-Lixiviación. -----	25
3.1-Factores que Controlan la Rapidez de Extracción Durante el Proceso de Lixiviación. -----	26
3.1.1-Tamaño de Partícula. -----	26
3.1.2-Disolvente o Agente Lixivante. -----	28
3.1.3-Temperatura. -----	28
3.1.4-Agitación del Disolvente. -----	29
3.1.5-Densidad de la Pulpa. -----	30



3.1.6-Tiempo de Contacto. ....	30
3.2-Sistemas de Lixiviación. ....	31
3.2.1-Lixiviación In Situ. ....	34
3.2.2-Lixiviación en Botaderos. ....	35
3.2.3-Lixiviación en Batea o Estanque (Percolación). ....	36
3.2.4-Lixiviación en Pilas. ....	37
3.2.5-Lixiviación por Agitación. ....	39
3.3-Lixiviación Acida y Alcalina. ....	40
3.4-Blanqueamiento Químico de la Barita. ....	41
4-Transporte de Masa en el Proceso de Lixiviación. ....	42
4.1-Ley de Fick para la Difusión Molecular. ....	42
4.1.1-Difusión en Estado Estacionario. ....	43
4.1.2-Difusión en Estado no Estacionario. ....	44
4.1.3-Influencia de la Temperatura en la Difusión. ....	45
4.2-Transporte de Masa por Convección. ....	45
4.3-Rapidez de Lixiviación. ....	47
4.3.1-Rapidez de Lixiviación cuando se disuelve un Sólido. ....	48
4.4-Transporte de Masa del Sistema en Estudio. ....	49
5-Química de la Lixiviación Experimental. ....	53
5.1-Cinc. ....	53
5.2-Ácido Sulfúrico. ....	53
5.2.1-Sulfatos. ....	54
5.3-Electroquímica. ....	54
5.3.1-Conduccion Eléctrica. ....	54
5.3.2-Electrodos. ....	55
5.3.3-Celdas Electrolíticas. ....	55

5.3.4-Celdas Galvánicas o Voltaicas. ....	55
5.4-Potencial Normal Estándar de una Celda. ....	56
5.4.1-Potencial Normal Estándar del Electrodo. ....	56
5.5-Equilibrios Oxido – Reducción (Redox). ....	57
5.5.1-Reacciones Redox y Potencial al Equilibrio. ....	58
5.5.2-Constante de Equilibrio Redox. ....	58
5.5.3-Diagrama de Pourbaix. ....	59
5.6-Uso del Cinc en el Diseño Experimental de la Lixiviación. ....	61
6-Metodología. ....	65
7-Procedimiento Experimental. ....	66
7.1- Sustancias y reactivos. ....	66
7.1.1 Barita. ....	66
7.1.2 Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). ....	67
7.1.3 Agua destilada. ....	67
7.1.4 Ácido Clorhídrico (HCl). ....	67
7.1.5 Cinc. ....	67
7.1.6 Sulfato de Hierro (III) o Sulfato Férrico Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . ....	67
7.2.-Disoluciones. ....	67
7.2.1 Disolución de Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). ....	67
7.2.2 Disolución de Ácido Clorhídrico (HCl) pH 2. ....	68
7.3-Preparacion de la Barita. ....	68
7.3.1 Reducción de Tamaño de la Barita. ....	68
7.3.2 Obtención de muestras de Barita para su Lixiviación. ....	68
7.4-Characterizacion de la Barita. ....	69
7.4.1 Perfil Cromático Inicial de la Barita. ....	69
7.4.2 Granulometría de la Barita experimental. ....	71

7.5-Reactor de Lixiviación. - - - - -	73
7.6-Pruebas Cinéticas de Lixiviación. - - - - -	75
7.7-Pruebas Factoriales. - - - - -	76
7.7.7 Factores. - - - - -	76
7.7.2 Respuestas o Variables Dependientes. - - - - -	77
7.8-Ejecución de las Pruebas de Lixiviación. - - - - -	80
7.9-Estadísticos de las Pruebas Factoriales. - - - - -	81
7.9.1 Estimación del Error de las Pruebas Factoriales Experimentales. - - - - -	81
7.9.2 Estimación de los Efectos Principales. - - - - -	82
7.9.3 Estimación del Nivel e Intervalo de Insignificancia. - - - - -	82
7.9.4 Adición de Sulfato de Hierro (III) o Sulfato Férrico $Fe_2(SO_4)_3$ . - - - - -	83
8-Resultados y Análisis de Resultados. - - - - -	84
8.1 Resultados de la Caracterización, Reducción de Tamaño y Obtención de las Muestras Experimentales de Barita. - - - - -	84
8.1.1 Granulometría de la Barita Experimental - - - - -	84
8.2-Resultados de las Lixiviaciones Cinética y Factorial. - - - - -	86
8.2.1 Resultados de la Lixiviación Cinética. - - - - -	86
8.2.1.1 Comportamiento del pH con respecto al tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas. - - - - -	87
8.2.1.2 Comportamiento del Potencial con respecto al tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas. - - - - -	88
8.2.1.3 Comportamiento de la Conductividad Eléctrica con respecto al tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas. - - - - -	90
8.2.1.4 Comportamiento de la Concentración de Hierro con respecto al tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas. - - - - -	91
8.2.2 Resultados de la Lixiviación Factorial. - - - - -	92
8.2.2.1 Comportamiento del pH con respecto a los Factores Experimentales. - - - - -	94

8.2.2.2 Comportamiento de la Conductividad Eléctrica con respecto a los Factores Experimentales. ....	95
8.2.2.3 Comportamiento del Potencial con respecto a los Factores Experimentales. ....	96
8.2.2.4 Comportamiento de la Concentración del Hierro con respecto a los Factores Experimentales. ....	97
9-Conclusiones. ....	98
10-Bibliografía. ....	99
11-Anexos. ....	102
Apéndice I. ....	102
Apéndice II. ....	103
Apéndice III. ....	104
Apéndice IV. ....	105
Apéndice V. ....	107
Apéndice VI. ....	108
Apéndice VII. ....	112
Apéndice VIII. ....	113

## **Lista de Tablas.**

Tabla 1. Propiedades Físicas de la Barita.

Tabla 2. Composición Química Promedio de la Barita.

Tabla 3. Requerimientos de la Barita Grado Lodo de Perforación.

Tabla 4. Requerimientos de la Barita Grado Relleno para Pintura.

Tabla 5. Requerimientos de la Barita Cruda Grado Perforación.

Tabla 6. Requerimientos del Sulfato de Bario Precipitado.

Tabla 7. Principales Centros Mineros Productores de Barita en México en los años 2017 - 2018.

Tabla 8. Producción Nacional de Barita en el año 2018.

Tabla 9. Volumen y Valor de Producción Nacional de la Barita de los años 2017 – 2018.

Tabla 10. Exportaciones de la Barita Nacional de los años 2014 – 2018 en dólares.

Tabla 11. Volumen de Producción de Barita por Estado de los años 2014 – 2018 (Toneladas).

Tabla 12. Valor de Producción de Barita por Estado de los años 2014 – 2018 (Pesos corrientes).

Tabla 13. Producción Total de Barita Nacional de los años 2014 – 2018 (Pesos corrientes).

Tabla 14. Posición de México en la Producción Mundial de Minerales No Metálicos en el año 2018 (Miles de Toneladas).

Tabla 15. Exportación de Barita en los años 2014 – 2018 (Dólares Corrientes).

Tabla 16. Destinos de las Exportaciones de Barita Nacional (2016).

Tabla 17. Valor y Participación de la Producción de Barita Nacional en el año 2018.

Tabla 18. Exportación de Minerales No Metálicos en el año 2018.

Tabla 19. Importación de Barita en los años 2017 – 2018 (Dólares Corrientes y variación porcentual anual).

Tabla 20. Países Origen de las Importaciones de Barita de México.

Tabla 21. Producción Mundial de Barita en Volumen en los años 2017 – 2018 (Miles de toneladas métricas).

Tabla 22. Factores que Determinan el Método de Lixiviación.

- Tabla 23. Ventajas y Desventajas de la Lixiviación de Pilas.
- Tabla 24. Ventajas y Desventajas de la Lixiviación por Agitación.
- Tabla 25. Proceso de Reducción del tamaño de la Barita.
- Tabla 26. Variedad de Color de la Muestra Mineral de Barita.
- Tabla 27. Condiciones de Operación del Reactor de Lixiviación.
- Tabla 28. Características Experimentales de la Lixiviación Cinética.
- Tabla 29. Factores y Niveles del Diseño Factorial Experimental.
- Tabla 30. Respuestas de Diseño Factorial Experimental.
- Tabla 31. Arreglo y Ejecución del Diseño Factorial Experimental.
- Tabla 32. Análisis Granulométrico de la muestra de Barita para su Lixiviación.
- Tabla 33. Resultados Experimentales de las Lixiviaciones Cinéticas.
- Tabla 34. Resultados Experimentales de las Pruebas Factoriales.
- Tabla 35. Efectos de los factores y niveles de significancia.
- Tabla 36. Niveles de Adición de Cinc.
- Tabla 37. Nivel de insignificancia, desviación y varianza ponderadas de los resultados experimentales.

## **Lista de Figuras.**

Figura 1. Mapa de la Distribución del Tipo de Roca Y Zonas de Extracción de la Barita en la República Mexicana.

Figura 2. Mapa de Extracción del Tipo de Mineral en la República Mexicana.

Figura 3. Distribución del Valor de la Producción Nacional de Barita [2014 – 2018].

Figura 4. Producción Nacional Anual de Barita (Toneladas).

Figura 5. Participación Porcentual de los Principales Productos Metálicos y No Metálicos en 2018.

Figura 6. Participación Porcentual de los Principales Productos No Metálicos en 2018.

Figura 7. Diagrama del Proceso de la Producción de la Barita.

Figura 8. Gráfico Esquemático del Límite Económico de la Reducción de Tamaño del Mineral.

Figura 9. Gráfico Esquemático que representa el Efecto de la Temperatura sobre la Difusión y Reacción Química.

Figura 10. Gráfico Esquemático del Efecto de la Agitación en el Grado de Lixiviación.

Figura 11. Diagrama de los Procesos Unitarios asociados a la Aplicación de los Principales Métodos de Lixiviación disponibles para el Tratamiento de Minerales y Concentrados.

Figura 12. Diagrama de los tres Tipos de Lixiviación In Situ.

Figura 13. Esquema de la Lixiviación en Botaderos.

Figura 14. Imagen Esquemática de la Lixiviación por Batea.

Figura 15. Bateas de Lixiviación.

Figura 16. Esquema de la Lixiviación de Pilas.

Figura 17. Pilas de Lixiviación.

Figura 18. Esquema de los Reactores de Lixiviación por Agitación.

Figura 19. Perfil de Concentraciones en la Transferencia Turbulenta de Masa de una Superficie a un Fluido.

Figura 20. Esquema de las Etapas de Transporte para la Partícula de Goethita o Hematita Liberada de la Barita.

Figura 21. Esquema de las Etapas de Transporte para la Partícula de Goethita o Hematita Parcialmente Liberada de la Barita.

Figura 22. Representación de la Escala de Reacciones Oxido – Reducción.

Figura 23. Diagrama de Pourbaix del Sistema Hierro – Hidrogeno – Oxigeno.

Figura 24. Diagrama de Pourbaix del Sistema Cinc – Oxigeno.

Figura 25. Diagrama de Flujo del Proceso Metodológico.

Figura 26. Recipiente Contenedor del Mineral de Barita.

Figura 27. Mineral de Barita Experimental.

Figura 28. Proceso de Trituración de la muestra de Barita.

Figura 29. Proceso de Pulverización de la muestra de Barita.

Figura 30. Proceso de Molienda de la muestra de Barita.

Figura 31. Proceso de Separación de muestras por el Separador Jones.

Figura 32. Reactor de Lixiviación.

Figura 33. Electrodo de Medición de pH, Potencial y Conductividad Eléctrica.

Figura 34. Gráfico del Análisis Granulométrico de la Muestra de Barita para su Lixiviación.

Figura 35. Comportamiento del pH con respecto al tiempo en las Lixivaciones Cinéticas.

Figura 36. Comportamiento del Potencial con respecto al Tiempo en las Lixivaciones Cinéticas.

Figura 39. Comportamiento de la Conductividad Eléctrica con respecto al Tiempo en las Lixivaciones Cinéticas.

Figura 40. Comportamiento de la Concentración de Hierro con respecto al Tiempo en las Lixivaciones Cinéticas.

Figura 41. Efecto de los Factores (concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre el pH.

Figura 42. Efecto de los Factores (concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre la Conductividad Eléctrica.

Figura 43. Efecto de los Factores ((concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre el Potencial.

Figura 44. Efecto de los Factores (concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre la Concentración del Hierro.



## 1-Introducción.

México posee una gran riqueza mineral, lo cual le ha permitido desarrollar una industria minera importante que contribuye de forma significativa al crecimiento económico del país. México posee una gran variedad de extracción y concentración de minerales metálicos. Los minerales metálicos con mayor importancia económica del país son la plata, cobre, oro, hierro, cinc, plomo, molibdeno, manganeso y selenio [2]. Los minerales no metálicos con mayor importancia económica en el país son el basalto, caliza, arena, grava, sulfato de sodio, fluorita, carbón, andesita, rola, caolín, barita y agregados pétreos [2]. Algunos de estos minerales no metálicos se utilizan como pigmentos, aprovechando su blancura en combinación con otras propiedades. Por ejemplo, la caolinita de alta pureza y blancura se usa para fabricar papel. Algunos feldspatos y otros silicoaluminatos se utilizan en la industria cerámica para fabricar pigmentos, pisos, azulejos y muebles de baño. Si bien se produjo un descenso en la producción de la Barita entre los años 2015 – 2016, este comenzó a crecer nuevamente [2].

La Barita ( $\text{BaSO}_4$ ) es un mineral compuesto principalmente de sulfato de bario, así como de otros minerales. El 95% de este sólido es utilizado en la industria petrolera para la extracción de crudo de los pozos petroleros como lodo de perforación debido a su densidad. El restante 5 % se utiliza en una diversa rama de actividades productivas como los es el área química, en la pigmentación, en el área de la salud, sector automotriz, etc.

Por ejemplo, el hormigón pesado contiene agua, cemento y agregados pesados, se usa ampliamente en la construcción de edificios como centrales nucleares, aceleradores de partículas y hospitales. El uso de barita como agregado en el hormigón es una de las formas alternativas en la construcción de edificios para proporcionar protección contra la radiación [17].

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), es el pigmento de color blanco de mejor rendimiento con un amplio uso y consumo. Sin embargo, la contaminación ambiental y su alto consumo condujeron a problemas en su producción, abasto y uso en la industria, limitando su desarrollo de forma importante. [20].

Por lo tanto, la preparación y uso de substitutos al  $\text{TiO}_2$  permitirá aliviar los problemas de su producción y consumo. Los minerales que posean partículas con propiedades de pigmentación similares al  $\text{TiO}_2$ , serán los mejores substitutos del  $\text{TiO}_2$ . [20].

Debido al alto nivel de blanqueamiento y densidad de la barita, similar al del  $\text{TiO}_2$ , este podría ser el material mineral más adecuado para substituir al  $\text{TiO}_2$ , así como su preparación y síntesis, podría generar una gran expansión de la aplicación de la barita. [20].

La barita blanqueada se usa como medio de contraste en la medicina en el área de rayos X, así como pigmento principalmente. Debido a que la explotación petrolera no ha crecido considerablemente en el país, se presenta la oportunidad de explorar y desarrollar un método para la purificación o blanqueamiento de este mineral, para desarrollar un producto con una mayor pureza,

proporcionándole un mayor valor agregado y uso en el mercado industrial. La pureza, y por ende la blancura, de este compuesto puede ser incrementada mediante un tratamiento con ácidos los cuales pueden disolver el hierro contenido en el material sin purificar ya que los compuestos minerales de este elemento químico le proporcionan color al mismo. Para este fin, se desarrolló e implemento un sistema específico de disolución de los compuestos de hierro. El proceso a desarrollar para la disolución selectiva del hierro contenido en la Barita utilizando ácido sulfúrico propone el uso de un reductor para generar condiciones químicas reductoras y de esta manera facilitar la solubilización del hierro cuando se emplea el ácido sulfúrico. Con el desarrollo de esta experimentación, en base a un esquema factorial, se buscó determinar las variables significativas con un enfoque estadístico significativo para obtener la mayor y eficaz disolución del hierro contenido en la barita. Del desarrollo y ejecución de este proyecto experimental se podrían obtener dos beneficios, como son la obtención de un producto purificado de sulfato de bario y por lo tanto un pigmento y medio de contraste de mayor calidad así como la obtención de hierro como producto secundario en forma de sulfato de hierro el cual es un compuesto químico con múltiples usos como son su uso medicinal para el combate de la anemia, como colorante y para una infinidad de procesos industriales así como hierro disuelto en solución para su posterior concentración por vías electroquímicas.

Por último, también se busca hacer de este proceso lo más amigable posible con el medio ambiente buscando disolver el hierro en un mismo proceso y evitar el uso de más procesos para su disolución y concentración los cuales provoquen la generación de más residuos y alteraciones al medio ambiente.

### **1.1-Hipótesis.**

La remoción del hierro o blanqueamiento de un mineral de Barita llevado a cabo en una lixiviación dinámica acida a 56 °C, será más eficiente mediante la adición de cinc por acción de la reducción del hierro presente en el mineral como consecuencia de la reacción oxido – reducción llevada a cabo por el cinc adicionado.

La eficiencia de este proceso dependerá de la concentración del agente lixivante ( $H_2SO_4$ ), cantidad de cinc adicionada y tiempo de duración del proceso.

## 1.2-Objetivos.

Mejorar el proceso de blanqueamiento del mineral de Barita para mejorar su proyección y viabilidad económica como producto industrial de calidad.

Comprobar que la cantidad de hierro disuelto por el ácido sulfúrico es influenciada de forma benéfica por el uso del agente reductor cinc.

Determinar la influencia que tienen en la disolución del hierro la variación de la concentración del ácido sulfúrico, la cantidad de cinc y el tiempo de ejecución del proceso, así como la influencia de variables a valores fijos de temperatura y velocidad de agitación de la disolución.

## 2-Barita.

El mineral Barita, también conocido como Baritina o Espato Pesado es un mineral no metálico muy común principalmente compuesto de sulfatos de la forma  $AXO_4$  siendo su fórmula química principal  $BaSO_4$  encontrándose en la naturaleza en formas cristalinas de colores blanquecino, verdoso, grisáceo, amarillento, rosado o rojizo en forma globular, fibrosa o laminar.

Este mineral también está asociado a otros minerales como son la calcita ( $CaCO_3$ ), calcopirita ( $CuFeS_2$ ), cuarzo ( $SiO_2$ ), cinabrio ( $HgS$ ), dolomita  $CaMg(CO_3)_2$ , esfalerita ( $ZnS$ ), fluorita ( $CaF_2$ ), galena ( $PbS$ ), pirita, siderita ( $FeS_2$ ) ( $FeCO_3$ ) y a elementos metálicos como son el plomo, cobre, hierro, cinc, plata, níquel, cobalto, magnesio. Este mineral se encuentra en vetas, así como ganga en vetas de otros minerales. La Barita es el mineral más común que contiene al elemento Bario seguido de la Whiterita ( $BaCO_3$ ). [1], [20].

La paragénesis del mineral de Barita consiste en un 80 % - 95 % de barita, y en menor proporción de pirita y cuarzo. La paragénesis del mineral barita – cuarzo – pirita es la menos representativa y se forma en capas entremezcladas de barita, así como de la paragénesis pirita – polimetálica. La paragénesis del mineral pirita – polimetálica está formada principalmente de sulfuros, con un alto contenido de pirita. En adición a la pirita y barita, hay paragénesis de sulfuros de plomo, cinc y cobre con adiciones de arsénico, antimonio, plata, bismuto, calcio y minerales de tierras raras [19].

Las sales de bario son muy solubles en acetato, cloruro, bromuro, yoduro y nitrato e insolubles en los carbonatos, cromatos, fluoruros, oxalatos, fosfatos y sulfatos. La solubilidad también aumenta conforme disminuye el pH. Exceptuando al sulfato de bario las sales de bario también pueden ser disueltas parcialmente en ácido carbónico y por completo en ácido clorhídrico o nítrico. El sulfato al ser muy insoluble es utilizado para la determinación del bario. [1].

El polvo de barita es químicamente inerte y de fácil dispersión, posee una baja abrasión y una buena resistencia al calor, es resistente a la corrosión, posee una baja absorción a los aceites permitiendo su uso como relleno y agente pesado en componentes acústicos, además actúa como agente texturizante en pinturas sin el riesgo de dañar su esplendor. Las partículas ultrafinas poseen una alta pureza lo cual le permite actuar como dispersor de pigmentos en sistemas coloreados incrementando la productividad de estos pigmentos. [1].

La barita es una fuente de óxido de bario para la fabricación de vidrio en el que actúa como fundente, oxidante y decolorante dándole un acabado más brillante y claridad al vidrio. La barita también absorbe radiación gamma y este puede reemplazar la carga en escudos nucleares. [1].

Este mineral es barato, relativamente limpio y suave constituyendo el 40 % de los constituyentes del lodo de perforación, siendo la industria petrolera la actividad principal que utiliza la barita. [1].

La barita posee un color claro y alto brillo (90 %). El brillo de la barita puede ser incrementado mediante el blanqueamiento de la barita con ácido sulfúrico. [1].

Tabla 1. Propiedades Físicas de la Barita.

<b>Formula</b>	BaSO <sub>4</sub>
<b>Color</b>	Sin color, amarillo, blanco, marrón, azulado, anaranjado, rosado, rojizo.
<b>Lustre</b>	Vitreo, perlado.
<b>Fractura</b>	Irregular.
<b>Dureza</b>	[3 – 3.5] Mohs.
<b>Densidad</b>	4.47 g/cm <sup>3</sup> .
<b>Punto de fusión</b>	1580 °C.
<b>Conductividad térmica</b>	6x10 <sup>-3</sup> cal/cm
<b>Calor específico</b>	0.11 cal/g°C
<b>Constante dieléctrica</b>	7.3
<b>Coefficiente de expansión térmica</b>	10x10 <sup>-6</sup>
<b>Solubilidad</b>	2.448x10 <sup>-4</sup> g/100 ml (20 °C) 2.85x10 <sup>-4</sup> g/100 ml (30 °C)

<https://es.wikipedia.org/wiki/Baritina>.

Tabla 2. Composición Química Promedio de la Barita.

<b>Especie Química</b>	<b>Composición porcentual</b>
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	91.15
<b>BaO</b>	59.89
<b>SO<sub>3</sub></b>	31.26
<b>SiO<sub>2</sub></b>	5.03
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.26
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.63
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.29
<b>CaO</b>	0.26
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.17
<b>MgO</b>	0.07
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.05

<http://www.prodexa.com.mx/barita.htm> , [3].

## 2.1-Especificaciones de la Barita según su uso.

### 2.1.1-Grado Lodo de Perforación (Barita Pesada).

Tabla 3. Requerimientos de la Barita Grado Lodo de Perforación.

<b>Densidad</b>	4.2 g/cm <sup>3</sup> mín.
<b>Ca</b>	250 ppm máx.
<b>Residuo &gt; 75 micras</b>	3 % en peso máx.
<b>Residuo &gt; 45 micras</b>	No especificado.
<b>Partículas &gt; 6 micras en diámetro esférico equivalente</b>	30 % en peso máx.

[1].

### 2.1.2-Grado Relleno para Pintura.

Tabla 4. Requerimientos de la Barita Grado Relleno para Pintura.

<b>BaSO<sub>4</sub></b>	95 % min.
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.05 % max.
<b>Material extraño</b>	2 %
<b>Humedad</b>	0.5 %
<b>Compuestos solubles en agua</b>	0.2 %
<b>Tamaño de partícula</b>	99.98 %, 37 micras (malla 400) o Hegman 6.5
<b>Brillo</b>	+ 80 %
<b>Absorción de aceite</b>	5 kg / 45 kg
<b>pH</b>	6.4

[1].

### 2.1.3-Barita Cruda Grado Perforación.

Tabla 5. Requerimientos de la Barita Cruda Grado Perforación.

<b>Gravedad específica</b>	4.23 min.
<b>Ca</b>	250 ppm máx.
<b>Hg</b>	1 ppm máx.
<b>Cd</b>	3 ppm máx.
<b>Carbonatos</b>	2 500 ppm máx.
<b>Sulfuros</b>	50 ppm máx.
<b>Humedad</b>	1 % máx.
<b>Tamaño del trozo</b>	(0 – 150 mm) 95 % min.

[1].

#### 2.1.4-Sulfato de Bario Precipitado.

Tabla 6. Requerimientos del Sulfato de Bario Precipitado.

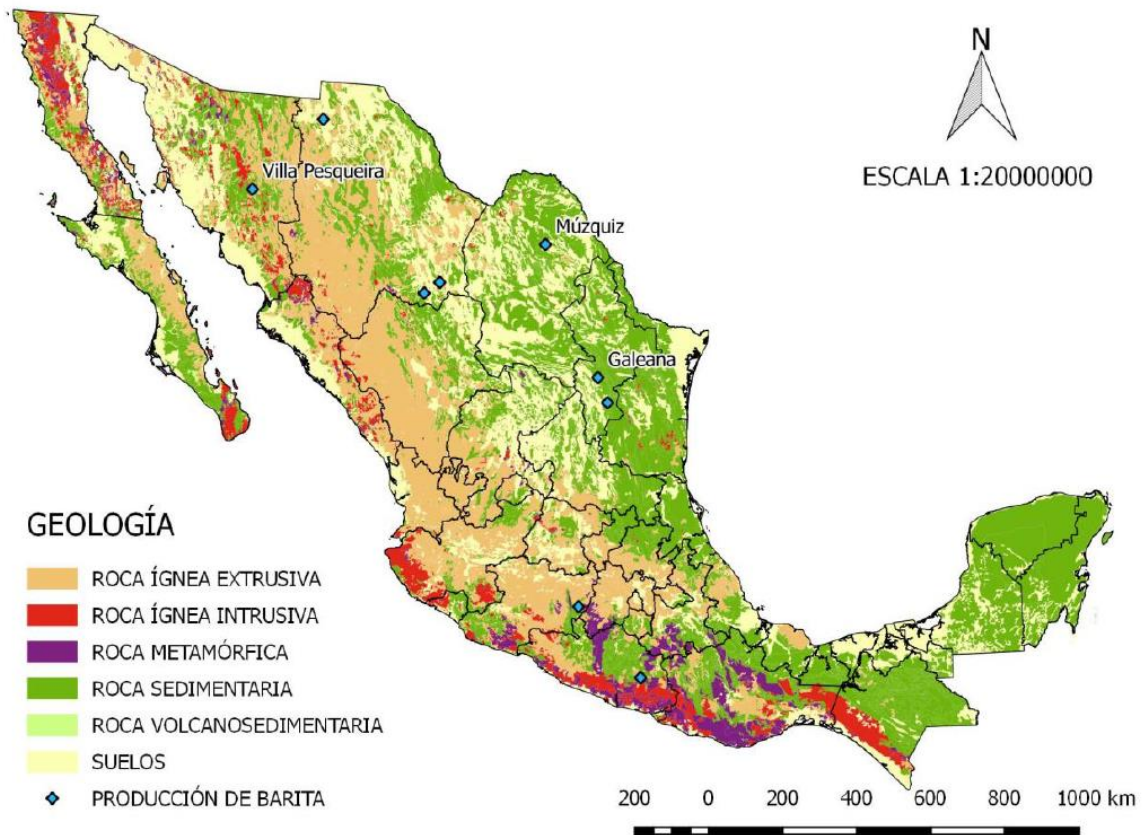
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	98.8 %
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.004 %
<b>Azufre</b>	0.003 %
<b>Solubles en agua</b>	0.20 %
<b>Solubles en acido</b>	0.80 %
<b>Humedad</b>	0.20 %
<b>Blancura</b>	90 %
<b>Absorción de aceite</b>	15.25 %
<b>Rango de pH</b>	6.5 - 8

[1].

#### 2.2-Distribucion Geográfica y Productiva de la Barita en México.

La producción de barita en México está concentrada principalmente en tres estados de la republica que son Nuevo León, Sonora y Coahuila los cuales producen cerca del 98 % de la barita del país y el resto proviene de otros estados como son el estado de Michoacán, Chihuahua y Guerrero. [1].

En el año 2016 la región más productiva de Barita fue en Nuevo León (Galeana) con un 63% de la producción nacional, secundada por Sonora (Villa Pesquería) con una participación del 18.8 % de la producción nacional y Coahuila (Muzquiz) con una participación del 16.4 %. El resto de los estados representaron el 1.8 % de la producción nacional. [1].



**Fuente:** Dirección General de Desarrollo Minero con datos del SGM y de la propia dependencia.

Figura 1. Mapa de la Distribución del Tipo de Roca Y Zonas de Extracción de la Barita en la República Mexicana. [1].

### 2.2.1-Nuevo León.

En el estado de Nuevo León en el municipio de Galeana hay una zona compuesta de arenisca de estratos de medianos a gruesos, de ambiente deltaico con sedimentos provenientes de la isla de Terán (Alvarado-Molina,2004). La veta-falla de interés tiene origen hidrotermal la cual consta de una estructura explorada con obra minera de una longitud de 150 m y una profundidad de 40 m. La traza de la veta en superficie está reconocida en unos 100 m de longitud la cual esta sepultada lateralmente por suelo residual. La mena consiste en barita con ganga de calcita, yeso y trazas de hematita, limonita y minerales arcillosos.



En el municipio de Arrambari la estructura de la veta-falla es de carácter lenticular con un espesor promedio de 0.70 m emplazada en la Fm.Huzachal del Triásico, la cual ha sido explotada en una longitud de 160 m y una profundidad de 70 m siendo explorada hasta una profundidad de 100 m. Esta veta está compuesta por barita asociada a celestita, calcita, cuarzo, yeso y minerales arcillosos.

La ley promedio obtenida de estos yacimientos es de 96.17 % y su peso específico es de 4.04 g/cm<sup>3</sup>. [1].

#### *2.2.2-Sonora.*

En el municipio de Villa Pesquería el estrato original se encuentra segmentado por dislocaciones ocasionadas por fallamiento. El cuerpo de barita es de tipo estratiforme presentándose en posición concordante con las rocas sedimentarias. Además del cuerpo principal también existen cuerpos más pequeños de barita. El contenido promedio de sulfato de bario es del 78 % con un peso específico de 4.11 g con cuerpos de con un espesor de 2 m a 17 m y con un potencial previsto de 9.6 millones de toneladas. [1].

#### *2.2.3-Coahuila.*

En el municipio de Muzquiz la barita está presente en mantos de color blanco, compactos y en tramos terrosos y fibrosos. Debido a esto se encuentra una variabilidad en su peso específico. En el manto 1 el peso específico o densidad es del rango [3.4 – 3.9] mientras que en el manto 2 que es más pura, pero con estructura menos potente a más afectada por las fallas es del orden de [4.2 - 4.5 g/cm<sup>3</sup>]. [1].

#### *2.2.4-Chiapas.*

En este estado en la mina de Chicomuselo la empresa transnacional canadiense Blackfire Exploration exploró y ubicó en el año del 2008 la considerada la mina de barita más grande del mundo a la cual se le estimaba que en un periodo de 8 meses alcanzaría un ritmo de producción de 360 000 toneladas anuales con ingresos anuales del orden de 45.5 millones de dólares con un precio de 130 dólares por tonelada de este mineral. Sin embargo, se ha llevado una fuerte movilización social en contra de dicha actividad por presunta afectación ambiental y ganadera. [3].

Tabla 7. Principales Centros Mineros Productores de Barita en México en los años 2017 - 2018.[2].

<b>Estado</b>	<b>Centro Minero</b>	<b>2017 % Participación Nacional</b>	<b>2018 % Participación Nacional</b>
<b>Chihuahua</b>	Julimes	0.95	0
<b>Coahuila</b>	Muzquiz Parras Zaragoza	4.78	1.71
<b>Jalisco</b>	Chiquilistlán Tocolotlán	0.28	0.08
<b>Nuevo León</b>	Aramberri Galeana	82.77	97.92
<b>Oaxaca</b>	Cuyamecalco Villa De Zaragoza	0	0.29
<b>Sonora</b>	Villa Pesquería	11.22	0.004



Figura 2. Mapa de Extracción del Tipo de Mineral en la República Mexicana. [2].

### 2.3-Produccion de Barita Nacional.

Tabla 8. Producción Nacional de Barita en el año 2018. [2].

Producto	Grupo Minero	Producción (Tons)	Participación (%)
<b>Barita</b>		328 623.15	100
<b>Mediana Minera</b>	B	256 802.00	78.14
<b>Pequeña Minera</b>	C	71 821.15	21.86

Tabla 9. Volumen y Valor de Producción Nacional de la Barita de los años 2017 – 2018. [2].

Producto	2017	2018	Variación 2018 /2017	2017	2018	Variación 2018 /2017
	(Tons)	(Tons)	(%)	(Pesos corrientes)	(Pesos corrientes)	(%)
<b>Barita</b>	359 912.00	523 980.36	45.59	774 017 332.88	1 127 148 366.80	45.62

Tabla 10. Exportaciones de la Barita Nacional de los años 2014 – 2018 en dólares. [2].

Producto	2014	2015	2016	2017	2018
<b>Barita (Dólares)</b>	40 408 299.00	27 846 483.00	15 831 848.00	39 073 702.00	42 178 106.00

Tabla 11. Volumen de Producción de Barita por Estado de los años 2014 – 2018 (Toneladas). [2].

Estado	2014	2015	2016	2017	2018
<b>Baja California Norte</b>		23 300.00			
<b>Chihuahua</b>	157.00		2 600.00	<b>3 391.00</b>	
<b>(2) Coahuila</b>	17 521.00	64 300.00	24 752.00	<b>17 213.00</b>	9 003.75
<b>(4) Jalisco</b>	316.00	400.00	440.00	1 000.00	400.00
<b>(1) Nuevo León</b>	99 887.00	90 700.00	117 648.46	<b>297 901.00</b>	<b>513 048.21</b>
<b>(3) Oaxaca</b>					1 505.90
<b>Querétaro</b>			30.08		
<b>(5) Sonora</b>	13 033.00	87 000.00	28 310.00	<b>40 407.28</b>	22.50
<b>Total</b>	<b>130 914.00</b>	<b>265 700.00</b>	<b>173 780.54</b>	<b>359 912.28</b>	<b>523 980.36</b>

Tabla 12. Valor de Producción de Barita por Estado de los años 2014 – 2018 (Pesos corrientes). [2].

<b>Estado</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>
<b>Baja California Norte</b>		49 925 675.48			
<b>Chihuahua</b>	254 418.99		5 879 201.37	7 292 595.90	
<b>Coahuila</b>	28 392 835.41	137 777 722.45	55 969 997.04	37 017 827.55	19 368 211.22
<b>Jalisco</b>	512 078.99	857 093.14	994 941.77	2 150 573.84	860 450.87
<b>Nuevo León</b>	161 867 196.54	194 345 869.77	266 030 379.70	640 658 098.32	1 103 631 941.95
<b>Oaxaca</b>					3 239 382.40
<b>Querétaro</b>			68 018.84		
<b>Sonora</b>	21 120 017.34	186 417 758.21	64 015 458.00	86 898 839.42	48 400.36
<b>Total</b>	<b>212 146 547.27</b>	<b>569 324 119.04</b>	<b>392 957 995.72</b>	<b>774 017 935.04</b>	<b>1 127 148 386.80</b>

Tabla 13. Producción Total de Barita Nacional de los años 2014 – 2018 (Pesos corrientes). [2].

<b>Producto</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>
<b>Barita (Pesos corrientes).</b>	212 146 547.27	569 324 119.04	392 957 995.72	774 017 935.04	1 127 148 366.80
<b>Barita (Toneladas).</b>	130 914.00	265 700.00	173 780.54	359 912.28	523 980.36

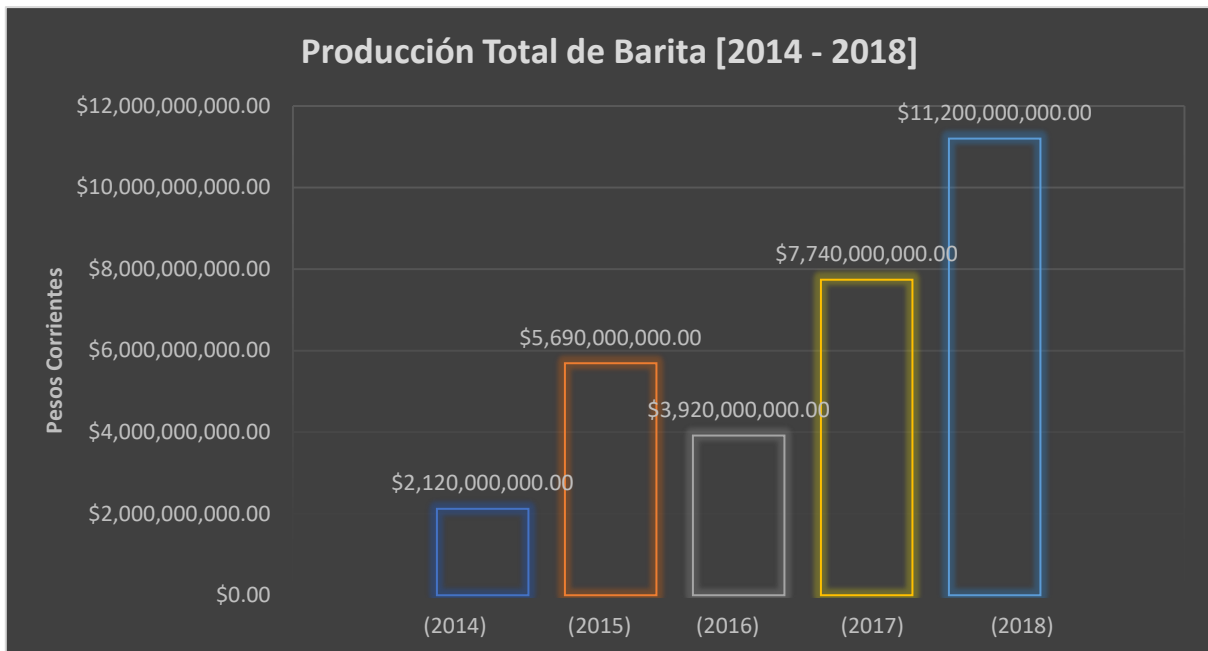


Figura 3. Distribución del Valor de la Producción Nacional de Barita [2014 – 2018].

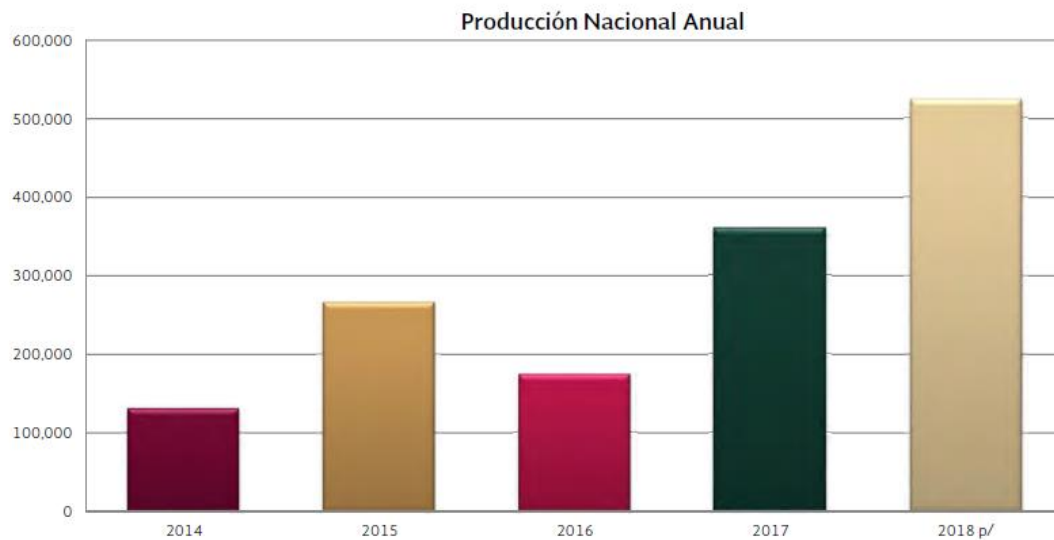


Figura 4. Producción Nacional Anual de Barita (Toneladas). [2].

Se puede apreciar un aumento significativo del valor de la producción (Figura 3) así como las toneladas producidas (Figura 4) desde el año 2014 hasta el año 2018. Lo cual indica que el mineral de Barita empieza a tener una mayor demanda a nivel nacional, siendo una razón más para un estudio más amplio y generar un mejor aprovechamiento económico y social del mineral.

## 2.4-Comportamiento de la Producción de Barita Nacional y en el Mundo.

Tabla 14. Posición de México en la Producción Mundial de Minerales No Metálicos en el año 2018 (Miles de Toneladas). [2].

Posición	Producto	Mundial B	México A	% B/A
2°.	Fluorita	6,629.47	1,947.47	29.38%
3°.	Wollastonita 1/	852,814.00	145,814.00	17.10%
4°.	Celestita 1/	227,489.00	35,489.00	15.60%
5°.	Diatomita	2,797.03	152.03	5.44%
6°.	Feldespató	25,469.86	709.86	2.79%
6°.	Yeso	163,246.72	8,546.72	5.24%
7°.	Barita	9,408.62	328.62	3.49%
7°.	Sal	295,492.05	9,392.05	3.18%
12°.	Caolín	36,830.85	90.85	0.25%
12°.	Grafito	925,397.75	4,197.75	0.45%
20°.	Fosforita	266,260.13	410.13	0.15%
23°.	Azufre	79,793	442.66	0.55%

Tabla 15. Exportación de Barita en los años 2014 – 2018 (Dólares Corrientes). [2].

Producto	2014	2015	2016	2017	2018
<b>Barita</b>	40 408 299.00	27 846 493.00	15 831 848.00	39 073 702.00	42 178 106.00

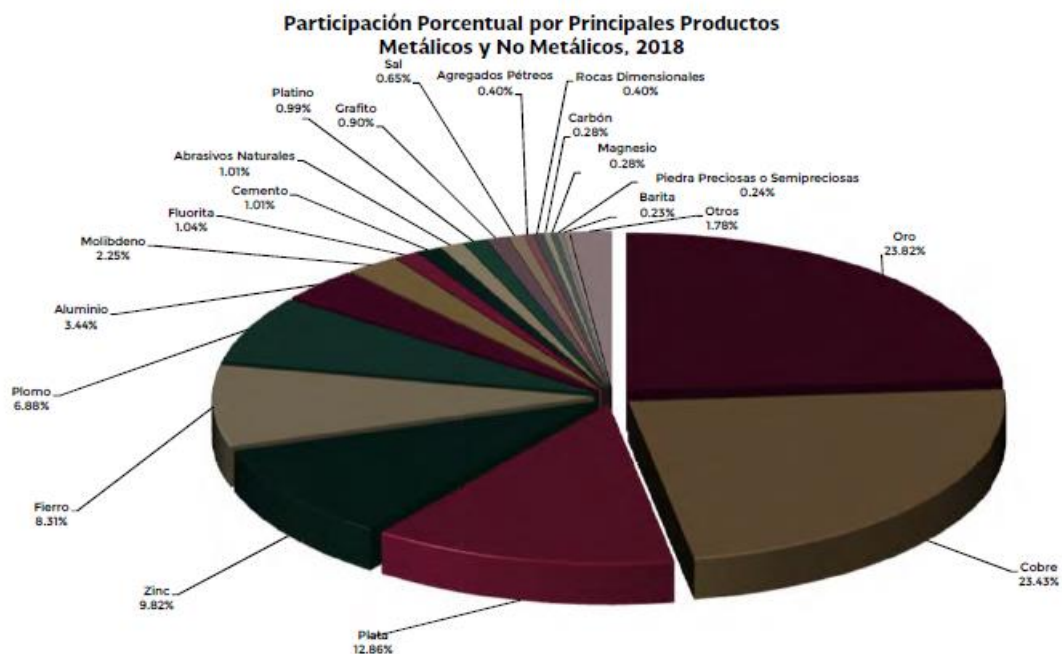
Tabla 16. Destinos de las Exportaciones de Barita Nacional (2016). [1].

País destino de Importación	%
<b>Estados Unidos</b>	90
<b>Cuba</b>	5
<b>Colombia</b>	3
<b>Otros países</b>	2

Tabla 17. Valor y Participación de la Producción de Barita Nacional en el año 2018. [2].

Productos	Dólares	Participación %	Participación Acumulada %
<b>Total:</b>	<b>18,124,262,772.00</b>	<b>100.00</b>	
Oro	4,316,479,675.00	23.82	23.82
Cobre	4,246,599,469.00	23.43	47.25
Plata	2,330,801,003.00	12.86	60.11
Zinc	1,779,594,423.00	9.82	69.93
Fierro	1,505,988,494.00	8.31	78.23
Plomo	1,247,394,075.00	6.88	85.12
Aluminio	623,814,541.00	3.44	88.56
Molibdeno	406,997,064.00	2.25	90.80
Fluorita	188,546,003.00	1.04	91.84
Cemento	183,833,303.00	1.01	92.86
Abrasivos Naturales	182,149,331.00	1.01	93.86
Platino	178,680,173.00	0.99	94.85
Grafito	162,673,603.00	0.90	95.75
Sal	118,287,715.00	0.65	96.40
Agregados Pétreos	72,352,078.00	0.40	96.80
Rocas Dimensionales	71,655,812.00	0.40	97.19
Carbón	50,696,367.00	0.28	97.47
Magnesio	49,870,122.00	0.28	97.75
Piedra Preciosas o Semipreciosas	43,615,764.00	0.24	97.99
Barita	42,178,106.00	0.23	98.22
Otros	322,055,651.00	1.78	100.00

Cifras revisadas al mes de Abril de 2019.  
Fuente: Global Trade Information Services, Inc. (GTI)



Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2018; Edición 2019

Figura 5. Participación Porcentual de los Principales Productos Metálicos y No Metálicos en 2018. [2].



Tabla 18. Exportación de Minerales No Metálicos en el año 2018. [2].

Productos	Dólares	Participación %	Participación Acumulada %
<b>Total:</b>	<b>1,294,880,839.00</b>	<b>100.00</b>	
Fluorita	188,546,003.00	14.56	14.56
Cemento	183,833,303.00	14.20	28.76
Abrasivos Naturales	182,149,331.00	14.07	42.82
Grafito	162,673,603.00	12.56	55.39
Sal	118,287,715.00	9.14	64.52
Agregados Pétreos	72,352,078.00	5.59	70.11
Rocas Dimensionales	71,655,812.00	5.53	75.64
Carbón	50,696,367.00	3.92	79.56
Piedra Preciosas o Semiprecio	43,615,764.00	3.37	82.93
Barita	42,178,106.00	3.26	86.18
Otros	178,892,757.00	13.82	100.00

Cifras revisadas al mes de Abril de 2019.  
Fuente: Global Trade Information Services, Inc. (GTI)

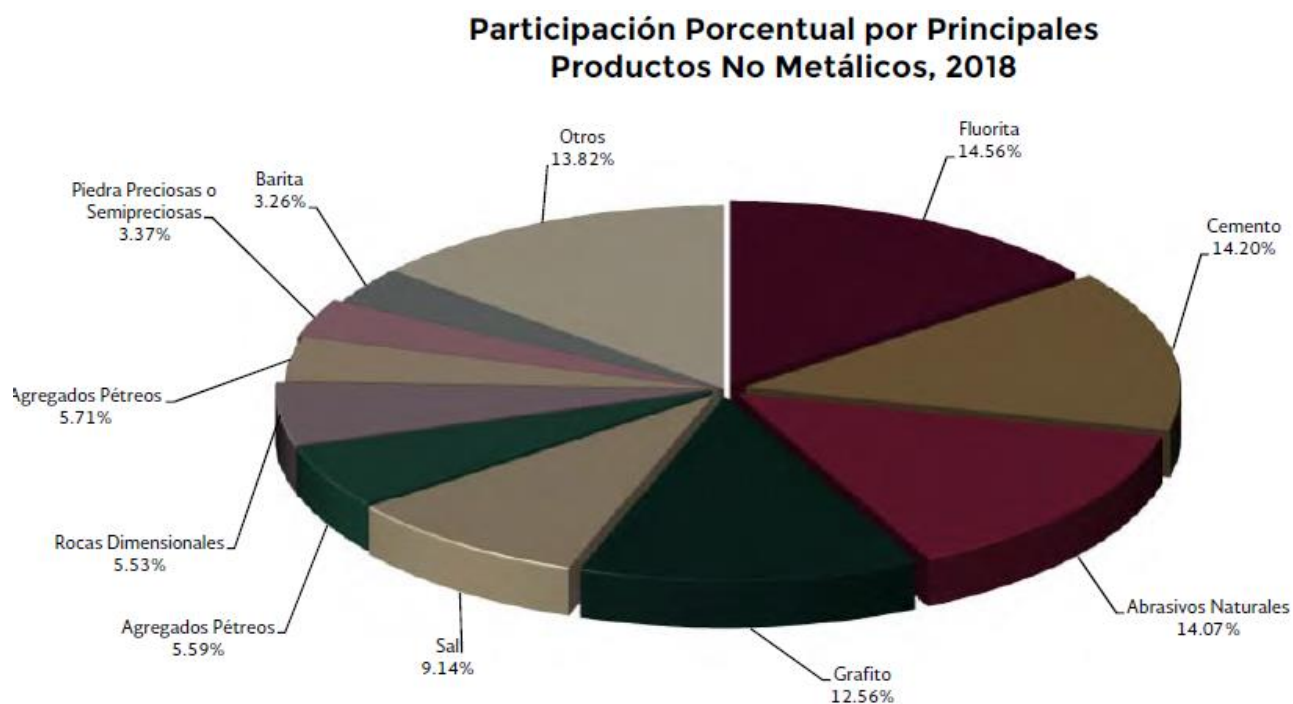


Figura 6. Participación Porcentual de los Principales Productos No Metálicos en 2018. [2].

Tabla 19. Importación de Barita en los años 2017 – 2018 (Dólares Corrientes y variación porcentual anual).[2].

Producto	2017	Variación (%) 2017 / 2018	2018	Variación (%) 2018 / 2017
Barita	14 018 616.00	87.96	12 931 439.00	7.76

Tabla 20. Países Origen de las Importaciones de Barita de México. [1].

País origen de la Barita	%
China	52
Estados Unidos	38
Otros países	10

Tabla 21. Producción Mundial de Barita en Volumen en los años 2017 – 2018 (Miles de toneladas métricas). [2].

Países Productores	2017	2018 e/
<b>Total:</b>	<b>8,666.91</b>	<b>9,408.62</b>
China (República Popular de)	3,200.00	3,200.00
Estados Unidos de América	334.00	480.00
India (República de la)	1,560.00	2,000.00
Irán (República Islámica del)	550.00	550.00
Kazakhstan (República de)	620.00	620.00
Marruecos (Reino de)	950.00	1,000.00
México (Estados Unidos Mexicanos)	359.91	328.62
Pakistán (República Islámica de)	106.00	110.00
Rusia (Federación)	221.00	220.00
Tailandia (Reino de)	148.00	150.00
Turquía (República de)	200.00	290.00
Otros Países	418.00	460.00

e/ Cifras estimadas.

p/ Cifras preliminares.

1/ Datos estimados de barita comercializada, sin embargo, se informó de las cifras de producción son significativamente más altos

2/ Datos estimados, basado en cifras de exportación.

FUENTE: Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, E.U.A.; Dirección de Control Documental e Indicadores Estratégicos; Secretaría de Economía, S. E.; e Instituto Nacional de Estadística y Geografía, INEGI. (para el caso de México)

México se ubica entre los primeros 10 países en la producción de la Barita (Tabla 18), donde a nivel nacional dentro de la variedad de minerales metálicos y no metálicos producidos en el país, la Barita representa un 0.23 % (Figura 5). En el enfoque único de los minerales no metálicos producidos a nivel nacional, la Barita represento el 3.26 % de la producción nacional (Figura 6). Esto representa una ventana de oportunidad para crecer y diversificar la producción y uso de la Barita en México, así como su exportación y generar una mayor riqueza al país.

## **2.5.-Proceso Productivo.**

### *2.5.1-Extracción.*

Se realiza por minado subterráneo utilizando el sistema de tumbe sobre carga. La extracción de mineral se lleva a cabo a través de contrapozos a niveles de acarreo. El acarreo interior de la mina se realiza primero en tolvas, posteriormente se conduce en carro minero el mineral hasta el tiro de extracción general ubicado en la superficie. Del mineral quebrado o tumbado se extrae solamente una tercera parte, quedando el resto para continuar con el tumbe del bloque. El mineral quebrado restante se extrae hasta que los cortes lleguen al nivel superior. [1].

### *2.5.2-Trituración.*

Se realiza con trituradoras de quijada y/o cono y usualmente se utilizan cribas vibratorias en el circuito, en parte para maximizar la eficiencia de la trituración y para reducir la producción de ultrafinos. También se realiza un circuito de trituración secundaria con el propósito de homogeneizar los tamaños de partícula antes de la separación gravimétrica. [1].

### *2.5.3-Concentración.*

El mineral triturado se clasifica en mesas concentradoras donde se diferencian concentrados, medios y colas, el cual puede ser repetido hasta tres veces. Los concentrados pasan a un secador rotatorio; los medios por las mesas concentradoras y al final al secador rotatorio mientras que las colas a la presa de jales y posteriormente al área de terreros. [1].

### *2.5.4-Secado.*

Se realiza mediante un secador rotatorio, en el cual se introducen tanto los medios como los concentrados con el objeto de reducir la humedad y asegurar el libre flujo de material en los pasos subsecuentes. [1].

### *2.5.5-Molienda.*

La molienda del mineral se realiza mediante un molino de martillos, para tener un mejor control del tamaño de las partículas. Por otra parte, la molienda también es útil para ajustar el tamaño a las necesidades y especificaciones del cliente. [1].

### 2.5.6-Envasado.

El mineral molido se almacena en silos para ser cargado en tracto camiones de 28 toneladas y realizar el embarque a granel, o por medio de una ensacadora para el llenado de sacos de 50 kilos y, posteriormente, embarcarlos (Kelly, 1990). [1].

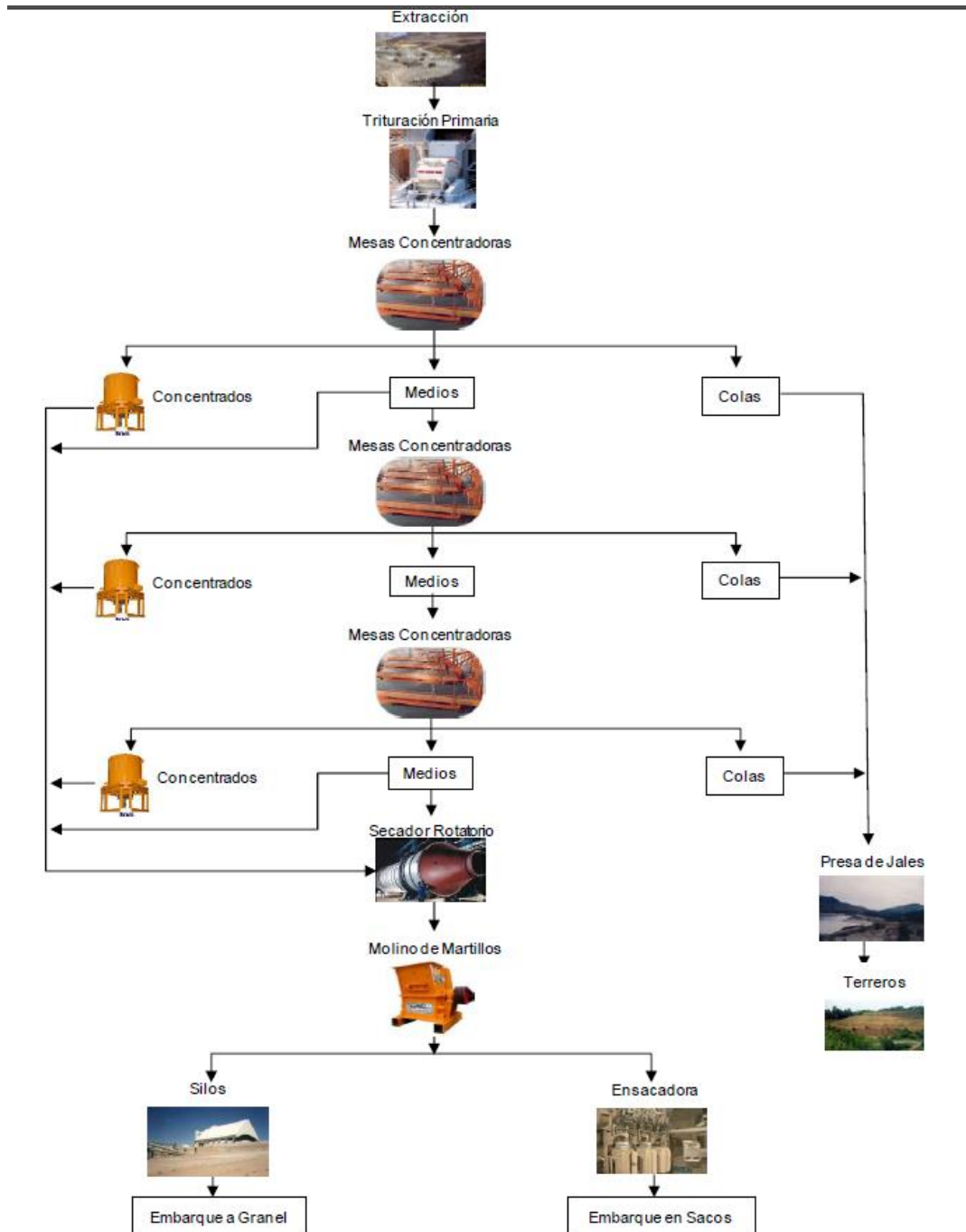


Figura 7. Diagrama del Proceso de la Producción de la Barita. [1].

## **2.6.-Usos de la Barita.**

El uso principal de la Barita se da en el sector petrolero en el campo de la extracción petrolera y en menor medida en la industria de las pinturas, medica, como componentes y rellenos.

### *2.6.1-Materia Prima de Lodos de Perforación.*

El sulfato de bario es un sólido que se adiciona a los fluidos de perforación para incrementar la densidad, con objeto de evitar que el gas, aceite o agua presentes en las formaciones permeables, invadan el barreno; previniendo, además, el derrumbe de las paredes mediante el control de presión hidrostática de las columnas de fluido que depende de la densidad de la barita adicionada y de la longitud de la columna hidrostática. [1].

También al no generar chispa se reduce el riesgo en las perforaciones petroleras no haya riesgos de explosión debido a las fricciones que se produzcan en dicho proceso o por la presencia de bolsas de gas. [3].

### *2.6.2-Pinturas.*

Finamente molida, se utiliza en la fabricación de pigmentos blancos y como carga mineral en pinturas para dar cuerpo al pigmento. Controla la viscosidad de la pintura para hacer productos de color brillante y da buena estabilidad. [1].

### *2.6.3-Química.*

El uso de la Barita en forma de carbonato de bario se clasifica como sigue:

- Materia prima para la producción de otros compuestos de bario.
- Medio de purificación para la eliminación de todos los sulfatos de soluciones acuosas.
- Fundente en los trabajos cerámicos.
- Ingrediente en la fabricación de vidrios ópticos y cristalería fina. [1].

#### *2.6.4-Medicina.*

Como medio opaco en el examen tracto-gastrointestinal con rayos X, para la reflexión de los intestinos y del estómago. Como relleno para yeso (ortopédico), se utiliza en la producción de agua oxigenada y en algunos medicamentos para extender el tiempo límite (caducidad). [1].

#### *2.6.5-Vidrio.*

Parcialmente triturada, se emplea en los hornos para reducir el punto de fusión del vidrio.[1].

#### *2.6.6-Relleno.*

Como relleno en las industrias del hule, cuero, caucho, textil y papel. [1].

#### *2.6.7-Industria Plástica.*

Como relleno del plástico para hacer productos con color brillante. También puede mejorar la intensidad, la tiesura y la resistencia abrasiva. El sulfato de bario sintético ayuda en el reforzamiento de polímeros y en el control de la reología y la viscosidad de adhesivos, así como para la nucleación de termoplásticos cristalinos. El hecho de ser un producto inerte, resistente a la temperatura, de alta transparencia y buena dispersabilidad, le permite controlar la velocidad y el grado de cristalización. [1].

#### *2.6.8-Aplicaciones Automotrices.*

Para sellar el interior de un vehículo (bajo alfombra) evitando ruidos del motor, así como el revestimiento de frenos: cojines, discos y balatas. [1].

#### *2.6.9-Industria del Papel.*

Se utiliza como relleno de la cartulina blanca y el papel de recubrimiento, mejora la blancura y el porcentaje de cobertura. [1].

#### *2.6.10-Cosméticos.*

Se utiliza por su blancura y trato suave e inofensivo a la piel, por lo anterior puede ser un sustituto del dióxido de titanio. [1].

#### *2.6.11-Construcción.*

Para la elaboración de concretos pesados. [1].

#### *2.6.12-Industria del Hule.*

Los productos menores a la malla 500 se pueden utilizar como relleno de los productos de hule. Puede mejorar la intensidad y es a prueba de ácido, álcali y agua; también tiene ventaja para el caucho natural y sintético. [1].

#### *2.6.13-Recubrimientos.*

Se aplica como protección a prueba de fuego de edificios, aeropuertos y gimnasios. También en alambres, cables, maderas, tablas de fibra, plásticos y otras sustancias inflamables. El sulfato de bario sintético mejora la resistencia al impacto, es estable química y mecánicamente, como también mejora las propiedades geológicas. [1].

#### *2.6.14-Metalurgia.*

Las sales de bario se producen partiendo de la calidad química de la barita, aunque la witherita es la más importante de las dos.

Puesto que la barita es muy insoluble, la unidad de partida para la fabricación de compuestos de bario es la reducción del mineral de sulfato a sulfuro de bario: BaS o ceniza negra que es soluble y que por adición de otros reactivos se convierte en una variedad de productos como lo son el litopón (mezcla de sulfato de bario y de sulfuro de zinc, que es un brillante pigmento blanco), el blanco fijo ( $\text{BaSO}_4$ ), el cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ), el nitrato de bario ( $(\text{BaNO}_3)_2$ ), el carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ), el óxido de bario ( $\text{BaO}$ ), el dióxido de bario ( $\text{BaO}_2$ ) y, por último, el hidróxido hidratado de bario ( $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). [1].

### 2.6.15-Carbonato de Bario ( $BaCO_3$ ).

Los usos del carbonato de bario se clasifican en varias categorías:

- Materias primas para la producción de otros compuestos de bario.
- 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.
- Se usa ampliamente en la industria de la cerámica como un ingrediente en los esmaltes.
- Actúa como un fundente, un agente de protección y cristalización que se combina con determinados óxidos colorante
- Ingrediente en la fabricación de vidrios ópticos y cristalería fina, debido a las propiedades ópticas que comunica.
- Portador de carbono en los baños de temple superficial (este tipo de baños es el que se da a los automóviles nuevos de fábrica antes de ser pintados). [1].

El uso industrial más importante de este material se basa en la extrema insolubilidad del sulfato de bario. Aunque el carbonato se considera insoluble en agua, se convierte lentamente en sulfato cuando se agita con una solución de ion sulfato. Si el sulfato soluble es yeso o sulfato de magnesio, se precipitan a su vez los aniones y los cationes. [1].

En la industria ladrillera, el sulfato de magnesio y el yeso presentes en la arcilla o en el agua empleada para amasarla, forman una espuma blanca sobre la superficie del ladrillo al secarlo antes de la cocción. Esto se debe a la difusión de sal soluble hasta la superficie y a su cristalización durante el secado. Si se añade carbonato de bario a la arcilla antes de amasarla con agua, ocurrirá una reacción con los sulfatos durante el amasado y el secado, lo que impedirá la formación de espuma en el ladrillo. [1].

El sulfato de bario al ser el producto final de la metalurgia de la barita, se concentra por flotación y/o concentración gravimétrica del orden de 96-98% de  $BaSO_4$  con gravedad específica de 4.2 a 4.3  $gr/cm^3$ , que es como lo requiere actualmente la industria petrolera. [1].

### 2.6.16-Sustitutos.

Como relleno, tenemos que puede ser sustituido por carbonato de calcio, diatomita, feldespato, caolín, mica, sienita nefelina, perlita, talco, sílice microcristalina, flúor sílica, sílice sintético y wollastonita. En la industria del vidrio es sustituido por carbonato de estroncio, y como agente de carga por celestita, hematita, ilmenita y mena de hierro. [1].



### **3-Lixiviación.**

Los metales no ferrosos y el hierro generalmente aparecen en forma de minerales complejos de sulfuro. Los grandes depósitos de minerales complejos pueden contener calcopirita, esfalerita, galena y pirita en forma diseminada con una composición mineralógica compleja y estructuras de grano fino. Estos minerales generalmente son separados entre sí por flotación y tratados por procesos pirometalúrgicos convencionales. A veces, cuando es difícil preparar concentrados de flotación de los minerales individuales, es más fácil preparar unidades o soluciones concentradas [18].

La paragénesis de este mineral presenta en su mayoría minerales complejos con una muy complicada relación estructural – textural [19].

Las reservas de minerales ricos en metales no ferrosos se reducen constantemente, lo cual implica la necesidad de encontrar tecnologías apropiadas para el procesamiento de minerales polimetálicos que se consideran no estándares o que son comúnmente no utilizados, minerales refractarios y minerales con bajo contenido de metales no ferrosos. De estos minerales refractarios en general no es posible obtener las concentraciones selectivas o necesarias para el proceso de flotación y los siguientes procesos metalúrgicos [19].

Los procesos hidrometalúrgicos ofrecen un gran potencial para tratar concentrados de sulfuros complejos, lo que resulta en un aumento de las recuperaciones de metales y la reducción de los riesgos de contaminación del aire [18].

El proceso de lixiviación pertenece a la rama de la metalurgia denominada Hidrometalurgia.

El proceso de lixiviación, también conocido como extracción sólida – líquido, comprende la disolución selectiva de los componentes de un material sólido (mineral) y su posterior recuperación de la solución que los contiene por una variedad de métodos los cuales depende de la proporción de componente soluble, su distribución en el sólido, el tamaño de las partículas sólidas, así como la naturaleza química y física del sólido.

Si el soluto se encuentra uniformemente disperso en el sólido, se disolverá en primer lugar el material próximo a la superficie, dejando una estructura porosa en el sólido residual, Por lo que el disolvente deberá penetrar la capa anterior formada para poder alcanzar más material soluble dando como resultado que el proceso sea más difícil de llevar a cabo y descienda el tiempo de extracción. [4].

Si el soluto constituye una gran proporción del sólido la estructura porosa deberá deshacerse más fácilmente para obtener como resultado un depósito fino de residuo insoluble, permitiendo que el disolvente reaccione más fácil con soluto. [4].

Este proceso se puede generalizar en tres etapas que son:

1. Cambio de fase del soluto al disolverse en el disolvente.
2. Difusión del soluto a través del disolvente existente en los poros del sólido hacia el exterior de la partícula.
3. Transferencia de soluto disuelto en la capa en contacto con el sólido hacia la masa principal de la disolución. [4].

Cualquiera de estas tres etapas puede controlar la velocidad de extracción del soluto y esta velocidad de extracción depende principalmente de 6 factores que son el tamaño de partícula, temperatura, disolvente, la agitación, densidad de la pulpa y el tiempo de contacto.

Para la disolución del mineral se requiere de una disolución acuosa como agente de disolución. La lixiviación consta de 3 etapas principales que son:

1. Disolución de elemento o compuesto químico deseado presente en la fase sólida (mineral).
2. Concentración y/o purificación de la disolución obtenida.
3. Precipitación del metal o compuesto químico deseado. [5].

Los reactivos químicos empleados para la disolución del mineral son llamados agentes lixiviantes, los cuales deben tener ciertas propiedades para su uso como son:

- Los reactivos químicos utilizados deben ser baratos.
- Deben ser fácilmente recuperables.
- Deberán poseer una alta selectividad para la disolución de los compuestos químicos de interés. [5].

### **3.1-Factores que Controlan la Rapidez de Extracción durante el Proceso de Lixiviación.**

En el proceso de lixiviación existen 6 factores principales que controlan la rapidez de extracción.

#### *3.1.1 Tamaño de Partícula.*

Los minerales o metales valiosos dentro de una mena se presentan en tres formas diferentes:

- Como partículas libres (No presentan asociaciones de otros minerales).
- Como partículas mixtas con su superficie expuesta parcialmente.
- Como partículas no liberadas y diseminadas en el interior de la roca y por consiguiente prácticamente inaccesibles a los reactivos químicos. Estas partículas se consideran normalmente como irrecuperables. [6].

A diferencia de otros procesos de concentración como es el caso de la Flotación, en la lixiviación no se requiere una liberación total de las partículas, en algunos casos bastara con la exposición parcial de la superficie. Por medio una trituración primaria, en otros casos se requerirá de una mayor comunicación del mineral por medio de una trituración primaria, trituración secundaria, pulverización y molienda. [6].

Es recomendable que el tamaño de las partículas sea muy pequeño o fino ya que de esta manera el área de contacto entre el sólido y el líquido es mayor, incrementando la rapidez de transferencia del material ya que la distancia que deberá recorrer el soluto desde el interior del solido hacia la parte externa del solido es menor. Sin embargo, si el tamaño de partícula es muy fino la superficie de transferencia no es muy eficaz ya que se dificulta la circulación del líquido dificultando la separación de las partículas del líquido y el escurrido del residuo sólido. [4].

En general se recomienda que la gama de tamaños de las partículas sea lo suficientemente pequeñas de tal forma que cada partícula requiera aproximadamente el mismo tiempo para su extracción, también debe evitarse la producción de una gran cantidad de material fino ya que este puede alojarse en los intersticios de las partículas de mayor tamaño impidiendo el flujo del disolvente. [4]. Sin embargo, aun no hay un rango claro en la literatura de los tamaños de las partículas para cumplir en su totalidad lo anterior mencionado.

De forma general el límite económico de molienda vendrá dado por el punto en el que una posterior reducción de tamaño con el aumento de la extracción y/o velocidad de extracción no sea compensado por los costos de inversión y producción de la planta productiva, teniendo en cuenta el valor del yacimiento en reservas y leyes. Se recomienda que el tamaño de las partículas no sea menor a 40 micras [6].

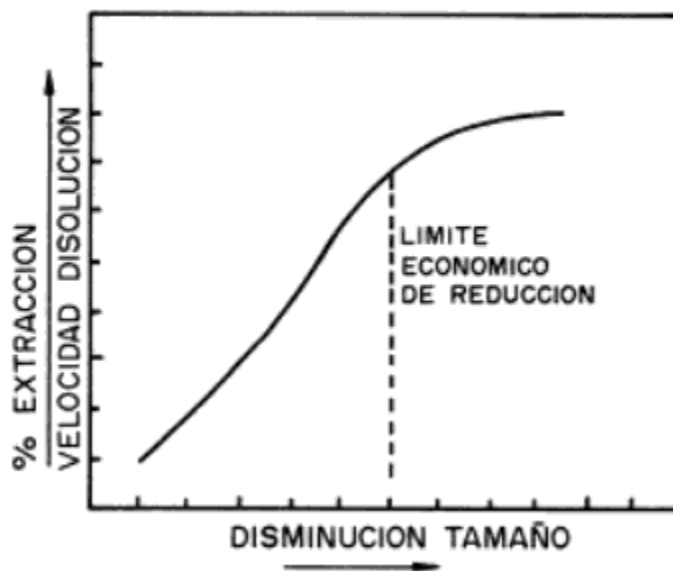


Figura 8. Gráfico Esquemático del Límite Económico de la Reducción de Tamaño del Mineral. [6].

### 3.1.2 Disolvente o Agente Lixiviante.

El disolvente a utilizar deberá poseer una buena selectividad con respecto al material de interés o que se busca disolver, así como la concentración adecuada para dicha tarea. [4].

### 3.1.3 Temperatura.

En la mayoría de los casos es recomendable el uso de una temperatura alta para el proceso de lixiviación ya que la solubilidad del material en extracción aumentará con el aumento de la temperatura, también el mecanismo de difusión será más eficiente ya que con el aumento de la temperatura el coeficiente de difusión se elevará permitiendo elevar la velocidad de extracción. [4].

En la lixiviación de ciertos minerales de cobre, oro y uranio el control de la temperatura no tiene importancia y se efectúa a la temperatura del medio ambiente ya que el aumento de la temperatura implicaría un aumento en el costo de energía y posiblemente este aumento en el costo no compense el costo de la recuperación. [6].

Sin embargo, en la mayoría de las lixivaciones controladas por las reacciones químicas el incremento de la temperatura es fundamental para mejorar la recuperación, ya que se aumenta la solubilidad de sustancias salinas (sulfuros, nitratos, etc.), óxidos (cuprita), hidróxidos (bauxita) y sulfuros (cinc, níquel, etc.). [6].

En algunas ocasiones se requieren temperaturas arriba de los 100 °C por lo que la lixiviación se lleva a cabo a presión de reactores como es el caso de algunos sulfuros metálicos. [6].

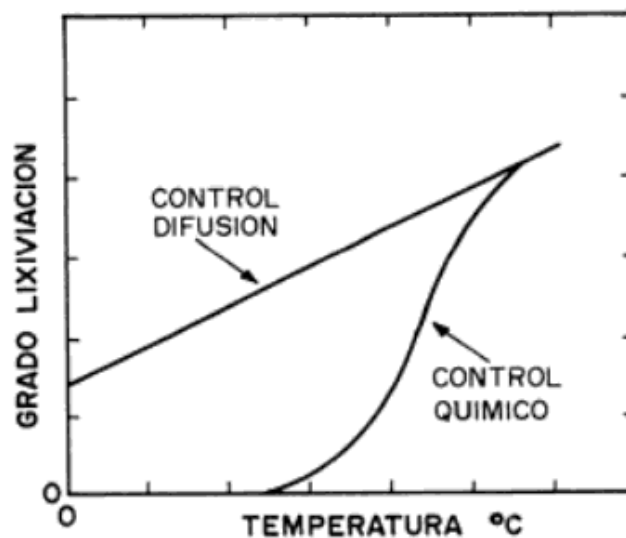


Figura 9. Gráfico Esquemático que representa el Efecto de la Temperatura sobre la Difusión y Reacción Química. [6].

### 3.1.4 Agitación del Disolvente.

La agitación es una variable que define a la lixiviación dinámica y afecta en cierta medida la difusión de los reactivos. En general la agitación no afecta la adsorción de los reactivos ni a la reacción química, pero esta si puede influenciar la desorción de los productos insolubles formados sobre la superficie del mineral. [6].

La agitación de la solución disolvente es muy importante ya que de esta manera aumenta la difusión de remolino que se genera, mejorando la transferencia de material desde la superficie de las partículas hacia la masa de la disolución, también se evita la sedimentación de las partículas y se mejora el proceso de transferencia en las superficies de contacto de las partículas. [4].

Existe un cierto límite económico, por encima del cual, cualquier incremento en la agitación es un costo innecesario y solo puede contribuir a alcanzar más rápidamente el grado de lixiviación, pero no mejorarlo. [6].

Este parámetro influencia escasamente la extracción en la lixiviación estática con respecto a la dinámica. Sin embargo, hay procesos en los que se necesita una agitación intensa como es el caso de una lixiviación dinámica con partículas gruesas para evitar la sedimentación, o una lixiviación con un gas como reactivo para su transferencia la liquido disolvente. [6].

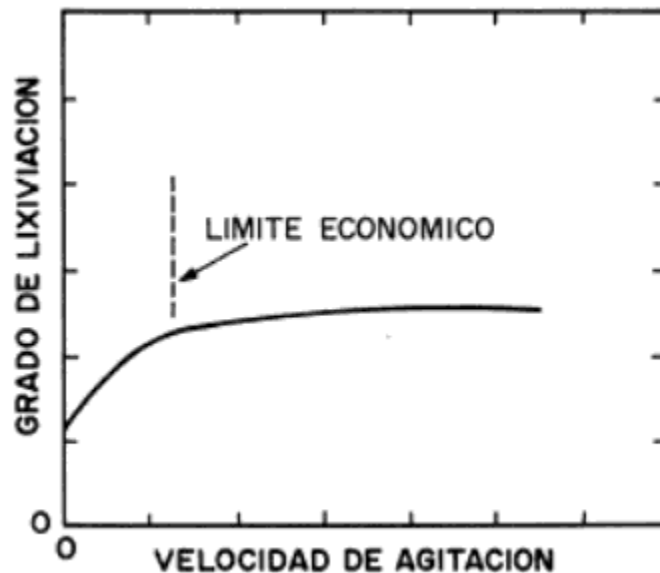


Figura 10. Gráfico Esquemático del Efecto de la Agitación en el Grado de Lixiviación. [6].

### *3.1.5. Densidad de la Pulpa.*

En la lixiviación dinámica es recomendable una alta densidad de la pulpa con una proporción del 50 % en sólidos aproximadamente (1:1, líquido – sólido), esta densidad se ve afectada por los siguientes factores:

- Características del mineral: Si el mineral es muy fino y arcilloso y se tiene una alta densidad de la pulpa, esta se vuelve muy viscosa y presenta dificultades en la disolución de los reactivos, su contacto con los sólidos y su manipulación.
- Tamaño final: Si el tamaño de las partículas a lixiviar es muy fino (menor a 40 micras), la molienda en un circuito cerrado provee pulpas diluidas por lo cual se tienen que espesar.
- Proceso de lixiviación: Factores como la disponibilidad del ácido en la disolución, concentración del metal y la solubilidad de la sal en la disolución también definen la densidad apropiada. [6].

En la lixiviación estática el término de la densidad de la pulpa no puede ser aplicado como tal ya que no hay una mezcla líquido – sólido, en su lugar existe un líquido percolado y un sólido heterogéneo.

Sin embargo, existe una relación líquido lixivante – sólido percolado, generalmente la relación suele ser muy baja del orden de 0.25:1 con relación a la disolución añadida, pero con una recirculación adecuada de disoluciones estériles la relación puede elevarse hasta 1:1 y más. [6].

### *3.1.6 Tiempo de Contacto.*

Este parámetro determina el tiempo necesario para extraer el metal o mineral en el porcentaje requerido, según las condiciones operativas establecidas y análisis económico de dicha operación.

En la lixiviación dinámica el tiempo de contacto se expresa en horas, en la lixiviación estática (en pilas o tanques) el tiempo de contactos se establece en ciclos de días o meses, en el caso de la lixiviación en sitio los ciclos de tiempo pueden variar de meses a años. [6].

### 3.2-Sistemas de Lixiviación.

En general los diferentes métodos posibles para ejecutar la operación del proceso de lixiviación de minerales tienen como objetivo principal en toda operación industrial el obtener el máximo beneficio económico con el mínimo de costos y complicaciones posibles. [7].

Específicamente se intenta lograr un correcto balance económico entre los recursos aportados (inversiones iniciales, gastos operacionales, energía, insumos, reactivos, ácido, agua, mano de obra, etc.) y los beneficios (valor del producto recuperado) que se espera obtener del procesamiento de las materias primas naturales que se desean explotar. [7].

La práctica industrial de la lixiviación tiene diferentes métodos para su práctica los cuales dependen de su ejecución en función de los análisis técnicos y económicos realizados en el proyecto a implantar. Siendo los principales:

- Ley de la especie química a recuperar.
- Reservas del mineral.
- Caracterización mineralógica y geológica.
- Comportamiento metalúrgico.
- Capacidad de procesamiento.
- Costos de operación y de capital.
- Rentabilidad económica. [5].

Los métodos de lixiviación pueden ser agrupados en 2 categorías:

#### 1.- Lixiviación de lechos fijos o estática.

- In situ.
- En botaderos.
- En pilas.
- En bateas o estanques (percolación).

#### 2.- Lixiviación de pulpas o dinámica.

- Por agitación a presión ambiente.
- En autoclaves. [5].

Tabla 22. Factores que Determinan el Método de Lixiviación. [7].

Factores de uso	Métodos de lixiviación			
	En Botaderos	En Pilas	Percolación	Agitación
<b>Ley del mineral</b>	Baja	Baja - media	Media - alta	Alta
<b>Tonelaje</b>	Grande	Grande - mediano	Limitado por las instalaciones	Limitado por molienda
<b>Inversión</b>	Mínima	Media	Media - alta	Alta
<b>Granulometría</b>	Corrido de mina	Chancado a muy fino	Chancado medio a fino	Molienda húmeda
<b>Recuperaciones típicas</b>	40 % - 50 %	70 % - 85 %	70 % - 85 %	80 % - 95 %
<b>Tiempo de tratamiento</b>	De 1 a varios años	De 1 a varios meses	De 1 a 2 semanas	De 6 a 24 horas
<b>Calidad de soluciones</b>	Diluidas (1 g/ L – 2 g/L)	Diluidas (2 g/L – 7 g/L)	Concentradas (10 g/L - 20 g/L)	Medianas (5 g/L – 15 g/L)
<b>Problemas principales en su aplicación</b>	Recuperación incompleta. Canalizaciones. Evaporación. Perdidas de soluciones. Soluciones muy diluidas.	Recuperación incompleta. Requiere de grandes áreas. Canalizaciones. Reprecipitaciones. Evaporación.	Bloqueo por finos / arcillas. Requiere una alta inversión Manejo de materiales. Mayor control en la planta. Personal calificado.	Molienda cara. Lavado en contracorriente. Tranque de relaves. Inversión muy alta. Control de la planta sofisticado. Alto requerimiento de agua.



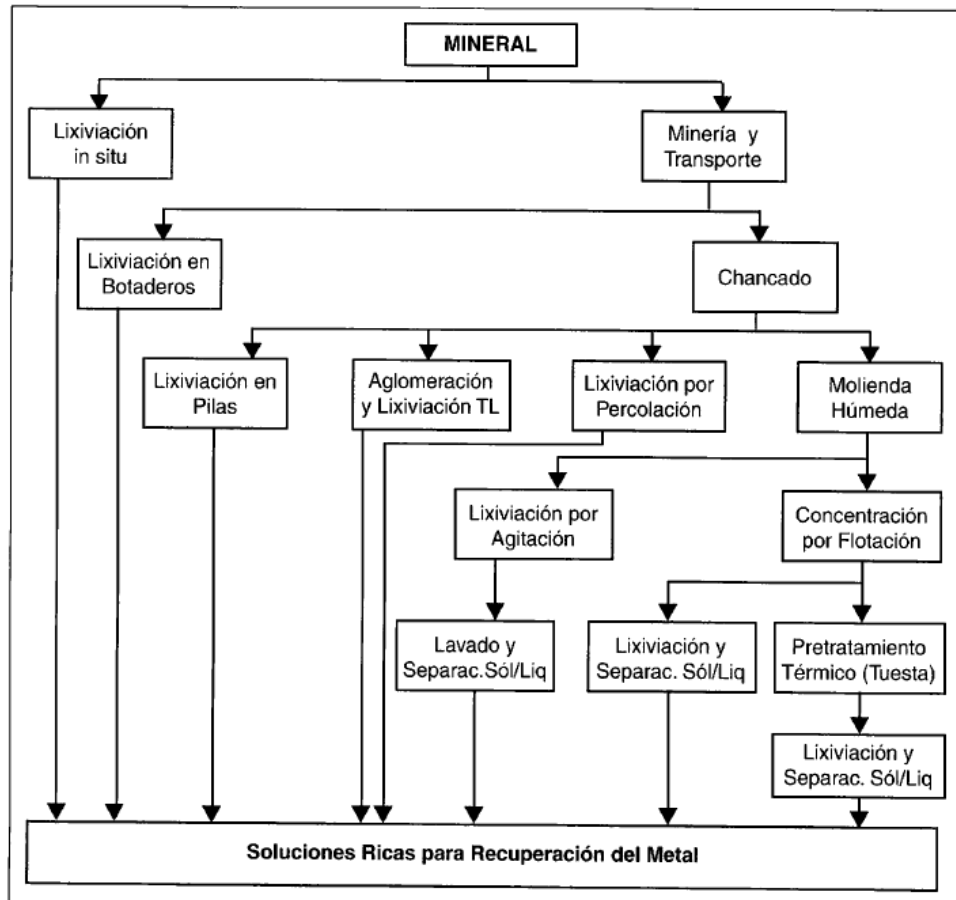


Figura 11. Diagrama de los Procesos Unitarios asociados a la Aplicación de los Principales Métodos de Lixiviación disponibles para el Tratamiento de Minerales y Concentrados. [7].

### 3.2.1 Lixiviación In Situ.

Este método implica la aplicación de las soluciones lixiviantes directamente al cuerpo mineral de interés. [5].

Este tipo de lixiviación es de gran interés ya que esta requiere bajos costos de inversión y operación, ya que se disminuyen los costos de la extracción minera, transporte del mineral a la planta de tratamiento y de los desechos finales del proceso, así como los costos de construcción de la planta de lixiviación. Generalmente la recuperación del metal o material valiosos de < 50 %. [5].

Dependiendo de la zona a lixiviar la cual puede ser subterránea o superficial se clasifican 3 tipos de lixiviación in situ. [5].

- TIPO I: Se realiza en cuerpos mineralizados fracturados situados cerca de la superficie, sobre el nivel de las aguas subterráneas. Este se puede aplicar en minas en desuso.
- TIPO II: Se utiliza en yacimientos a una profundidad debajo de aguas subterráneas en un rango de [300 m – 500 m]. Los depósitos minerales son fracturados en su sitio, se inyecta la disolución de lixiviación y se bombea el material lixiviado al exterior.
- TIPO III: Se utiliza en depósitos profundos situados debajo de los 500 metros. [5].

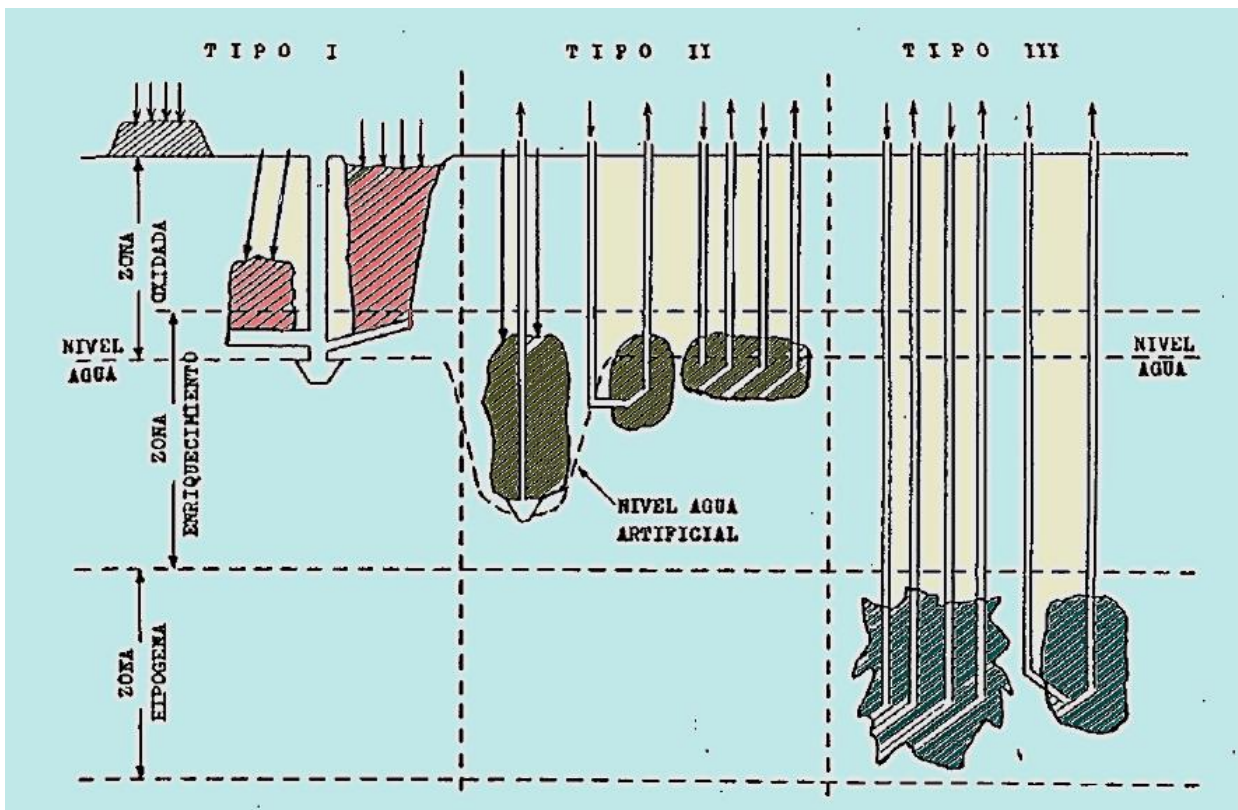


Figura 12. Diagrama de los tres Tipos de Lixiviación In Situ. [5].

### 3.2.2 Lixiviación en Botaderos.

En este método se lixivian lastres, desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, las cuales debido a su baja ley no pueden ser explotados por otro método. Este material se deposita en superficies poco permeables y las soluciones percolan a través del lecho por gravedad. Normalmente estos depósitos son de grandes dimensiones y requieren de poca inversión y son económicas en su operación, sin embargo, el porcentaje de recuperación es muy bajo y requiere de tiempos muy largos para la extracción del metal. La disolución de lixiviación generalmente se aplica por medio de aspersores. [5].

Otros factores para el uso de este tipo de lixiviación son:

- Gran tamaño de algunas rocas (> 1 m).
- Baja penetración del aire al interior del botadero.
- Compactación de la superficie por empleo de maquinaria pesada.
- Baja permeabilidad del lecho y formación de precipitados (yeso, etc).
- Excesiva canalización de la solución favorecida por la heterogeneidad de tamaños del material en el botadero. [5].

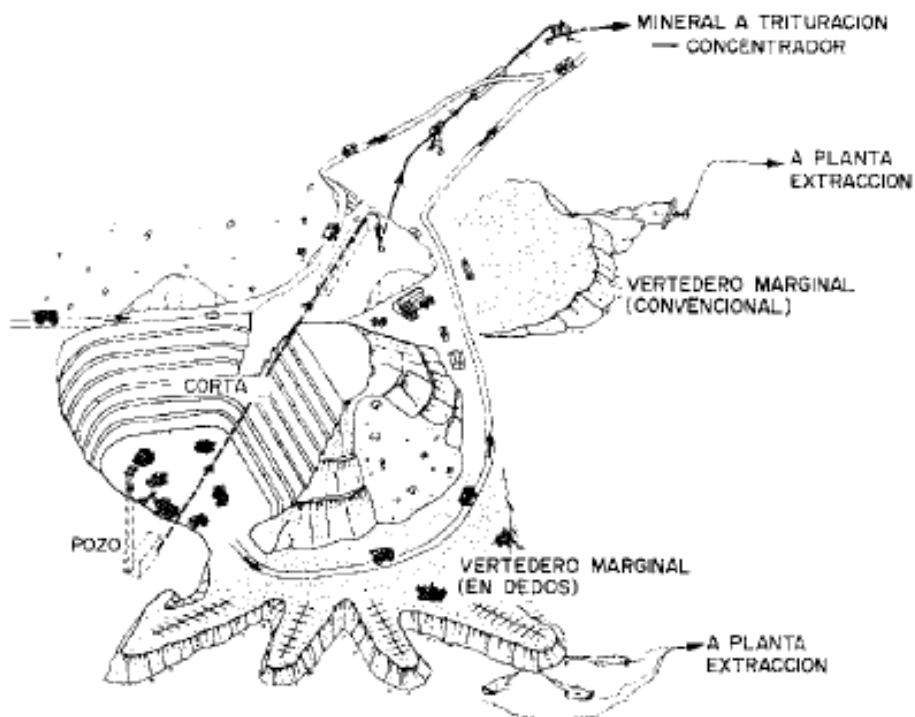


Figura 13. Esquema de la Lixiviación en Botaderos. [5].

### 3.2.3 Lixiviación en Batea o Estanque (Percolación).

Este método consiste en poner en contacto a un lecho mineral con la solución lixivante la cual percola e inunda la batea o estanque que lo contiene. Los minerales a tratar con este método deben poseer altos contenidos metálicos y el periodo de tiempo del proceso de lixiviación entrar en el rango de [3 días - 14 días]. El tamaño del mineral no deber ser grande y producir un tonelaje suficiente de mineral percolado que permita amortizar la mayor parte de la inversión inicial requerida para este proceso. Debido a que en la actualidad ya no se ubican minerales con una muy alta ley este método ya no es aplicable. [5].

Imagen esquemática de la lixiviación por batea. [5].

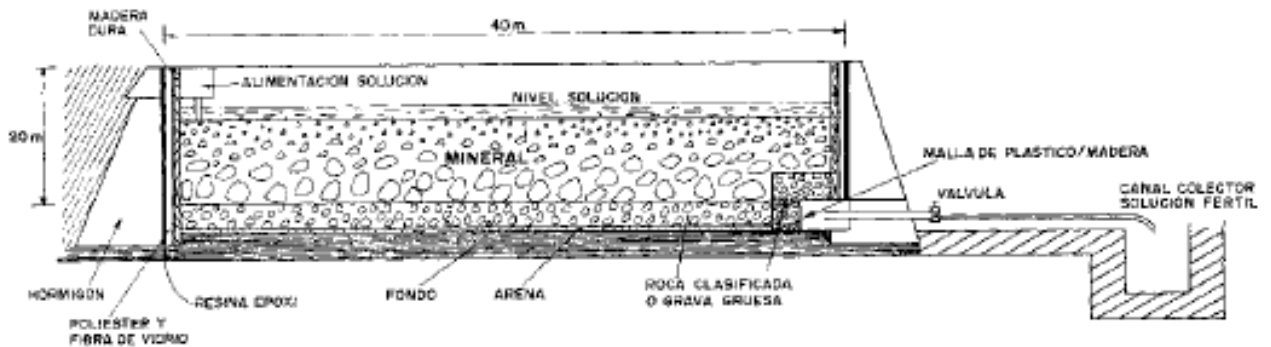


Figura 14. Esquema de la Lixiviación por Batea. [5].



Figura 15. Bateas de Lixiviación.

### 3.2.4 Lixiviación en Pilas.

Al mineral procedente de la explotación minera a cielo abierto o subterránea se prepara en una planta de chancado y/o aglomeración para conseguir una granulometría controlada que permita la obtención de un buen coeficiente de permeabilidad. [5].

El mineral es posteriormente trasladado y apilado en motones de secciones trapezoidales y a una altura calculada para proceder a su riego con la solución lixivante. Una vez percoladas las pilas se recolectan los líquidos enriquecidos producidos (solución rica) son trasladados a la planta de recuperación para obtener la sal o metal de interés. El líquido sobrante se vuelve a acondicionar para ser reciclado y utilizado en las pilas nuevamente. También se añade agua fresca para reponer las pérdidas producidas durante la evaporación generada en el proceso. [5].

Las superficies en donde descansan las pilas son denominadas canchas de lixiviación, si una vez lixiviada una pila se reutiliza la cancha de lixiviación para colocar otra pila, estas pilas son denominadas pilas dinámicas, mientras que el resto de las pilas lixiviadas se apilan o sirven como base para otra pila se les denominan pilas estáticas o permanentes. [5].

Tabla 23. Ventajas y Desventajas de la Lixiviación de Pilas.

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Bajo capital y costos de operación.	Largos ciclos de lixiviación y retención de soluciones.
Ausencia de molienda, pero podría requerir chancado y aglomeración.	Menor recuperación en contraste con métodos que requieren molienda/flotación o molienda/lixivación.
Puede ser utilizado para minerales de baja ley, mineral de desecho y yacimientos pequeños.	Extensos programas de prueba de pilotaje.
La ausencia de etapas de separación sólido – líquido permite operar en contracorriente.	Impactos económicos y ambientales de largo plazo. Posibles emisiones al medio ambiente de PLS.
Se puede alcanzar el contenido metálico deseado reutilizando las soluciones en la pila.	
Simplicidad del equipo y operación.	
Tiempos de arranque cortos.	
Regulaciones ambientales menos intensivas.	

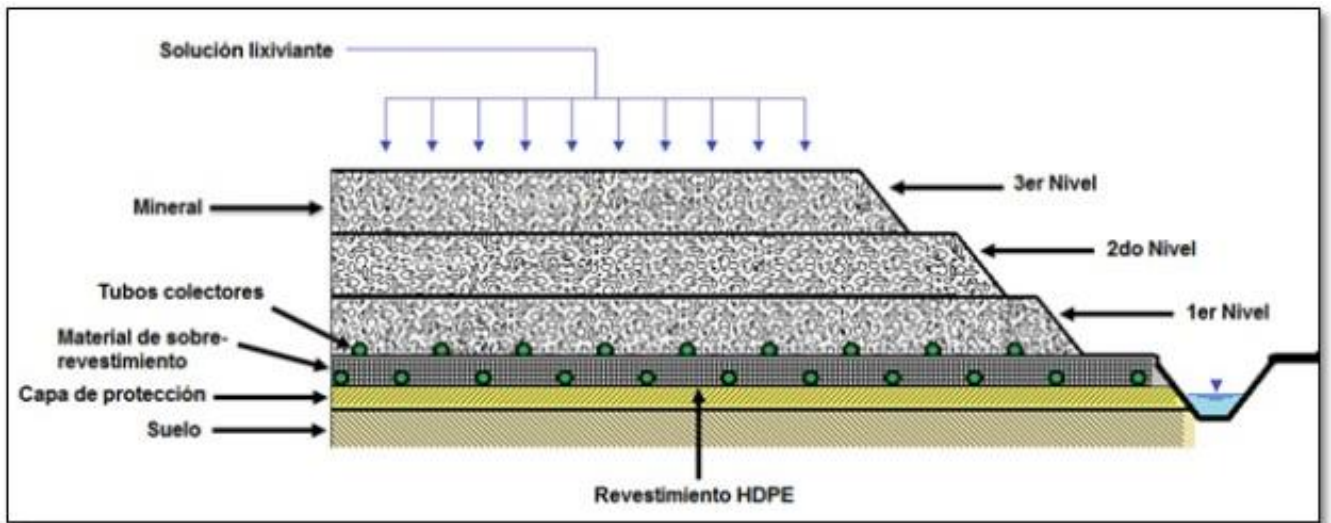


Figura 16. Esquema de la Lixiviación de Pilas.



Figura 17. Pilas de Lixiviación.

### 3.2.5 Lixiviación por Agitación.

Este método de lixiviación es utilizado para minerales con una alta ley, cuando estos generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado o cuando el material deseado está bien diseminado y se le somete a un proceso de molienda para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixivante. [5].

Para este método se requiere a la agitación ya sea por medio de un burbujeo o por agitación mecánica, para de esta forma mantener la pulpa en suspensión hasta logra su completa disolución. El tiempo de contacto de los sólidos con la solución lixivante es del orden de horas en comparación con la lixiviación de pilas que es de meses. [5].

El mineral proveniente de la molienda deberá tener un tamaño que no tenga un exceso de gruesos (> a 2 mm) que produzca problemas en la agitación de la pulpa, y un exceso de finos (menos del 40 % < 75 micras o 0.075 mm) que dificulten la separación solida – liquido de la pulpa.[5].

Tabla 24. Ventajas y Desventajas de la Lixiviación por Agitación. [5].

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Alta extracción del material deseado.	Alto costo de inversión y operación.
Tiempos cortos de procesamiento (horas).	Se requiere una etapa de molienda y una etapa de separación solido – liquido (espesamiento y filtración).
Al ser el proceso continuo este puede ser automatizado.	
Facilidad en el tratamiento de menas alteradas o generadoras de finos.	



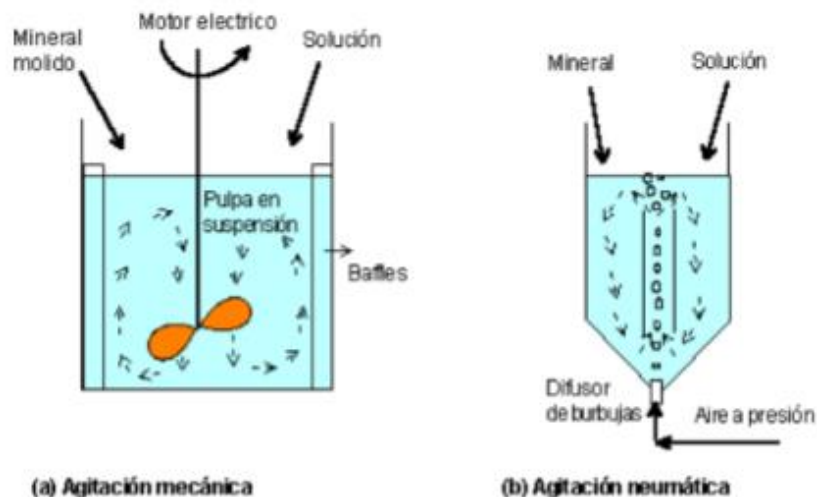


Figura 18. Esquema de los Reactores de Lixiviación por Agitación.

### 3.3-Lixiviación Ácida y Alcalina.

Los procesos hidrometalúrgicos pueden ser divididos en grupos en términos del agente electroquímico y lixiviante, como sigue:

- Lixiviación ácida y alcalina.
- Lixiviación reductiva y oxidante. [11].

El tipo y concentración del agente de lixiviación es dependiente de la composición química del mineral y el metal de interés para su extracción. Entre los agentes de lixiviación más usuales son el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido clorhídrico (HCl), amoníaco ( $NH_3$ ), carbonato de amonio ( $(NH_4)_2CO_3$ ), cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ ), hidróxido de sodio (NaOH), ácido carboxílico (R-COOH), etc. [11].

Las ventajas del uso de la lixiviación ácida recaen en su gran variedad y disponibilidad, también suelen ser más baratas, la cinética del proceso se ve muy favorecida, así como el reciclado de la disolución de lixiviación, también se requieren disoluciones menos concentradas. Las desventajas que presenta este proceso es que en ocasiones se suele consumir una gran cantidad de ácido, y en el caso del hierro de la disolución del hierro en la disolución de lixiviación dificulta el proceso de purificación. [11].



La lixiviación alcalina no puede disolver los compuestos de hierro, por lo cual este tipo de lixiviación se puede utilizar para la separación de metales no férricos en los minerales. El principal agente lixivante para la lixiviación alcalina suele ser el NaOH y generalmente se utiliza para la lixiviación de compuestos hidróxidos y óxidos anfóteros. Las desventajas de este método es que se suelen utilizar altas concentraciones de las disoluciones de lixiviación y su reciclaje suele ser muy complicado. El costo de los agentes de lixiviación alcalino es más alto que el de los agentes ácidos. [11].

### **3.4-Blanqueamiento Químico de la Barita.**

El Beneficio del mineral de Barita por medio de métodos físicos y químicos (gravedad o flotación) son capaces de producir una alta calidad de concentración de  $BaSO_4$  con un 97 % o más, alcanzando las más altas especificaciones del mercado de las industrias química y petrolera. Sin embargo, no se ha logrado alcanzar niveles satisfactorios en sus especificaciones para productos como son las pinturas, el papel y la industria del vidrio en variables específicas como son los índices de blancura, brillo y amarillismo. El precio en el mercado del polvo de barita depende de su pureza la cual entre más alta más valor adquiere. [10].

Se han realizado esfuerzos considerables para la remoción de impurezas colorantes en la industria de la materia prima de la barita, siendo los elementos colorantes principales hierro, titanio y carbono. [20]. En particular, especies férricas las cuales causan tonalidades anaranjadas en la materia prima de la barita, reduciendo su valor en el mercado del mineral. Los métodos de gravedad y flotación son comúnmente aplicados en el rechazo o remoción de las impurezas, en donde las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas del mineral son aprovechadas. Sin embargo, se ha observado que estos métodos son poco efectivos para la remoción del hierro en comparación del proceso de blanqueamiento químico. En la actualidad los métodos de Separación Magnética de Alta Concentración (High Gradient Magnetic Separation - HGMS) y el Proceso de Blanqueamiento Químico han ganado importancia en el beneficio de este mineral. Las impurezas colorantes de hierro poseen susceptibilidad magnética, por lo que el HGMS es uno de los métodos de beneficio más exitosos en la remoción de los contaminantes colorantes del mineral. La disolución reductiva de los minerales de hierro con agentes orgánicos e inorgánicos también han sido investigados por diferentes investigadores. [10].

La purificación química de la barita consiste en la remoción de elementos como el C, Fe, Ti, Mn, Ni y otras impurezas, siendo los principales métodos de purificación la lixiviación ácida, alcalina, óxido - reducción, etc. La lixiviación ácida usa principalmente HCl,  $H_2SO_4$  y HF, el cual puede disolver y remover los óxidos metálicos y otras impurezas insolubles adheridas a la barita y luego separarlas de los minerales valiosos. La lixiviación alcalina usa principalmente NaOH y  $NH_3 \cdot H_2O$ , el cual disuelve principalmente silicatos y otros minerales carbónicos. Mientras que algunos agentes oxidantes pueden oxidar y disolver impurezas colorantes asociadas a la baja o alta valencia electrónica durante el proceso, así como mejorar el blanqueamiento, siendo los agentes oxidantes más comunes el  $H_2O_2$ ,  $KClO_4$  y el  $KNO_3$ . El método óxido - reducción primero oxida y después disuelve a las impurezas, especialmente al hierro, que pasa de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  por medio de un agente reductor como el  $Na_2S_2O_4$ , etc. Este método también mejora el blanqueamiento y la remoción de impurezas colorantes de la barita. [20].

***Blanqueamiento de la Barita:*** Proceso químico – físico que tiene como finalidad remover las impurezas colorantes del mineral de barita en especial el hierro, para mejorar los índices de blancura, brillo y amarillismo del mineral.

#### **4.-Transporte de Masa en el Proceso de Lixiviación.**

Muchos compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran como mezclas de diferentes componentes en un sólido. Para separar el soluto deseado o eliminar un soluto indeseable de la fase sólida, esta se pone en contacto con una fase líquida. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos se difunden desde el sólido a la fase líquida, lo que permite una separación de los componentes originales del sólido. [8].

##### **4.1-Ley de Fick para la Difusión Molecular.**

A nivel atómico la difusión consiste en la emigración de los átomos de un sitio de la red a otro sitio. En los materiales sólidos los átomos están en continuo movimiento cambiando rápidamente de posición. La movilidad atómica requiere dos condiciones:

- a) Un lugar vecino vacío.

- b) El átomo debe tener suficiente energía como para romper los enlaces con los átomos vacíos y distorsionar la red durante el desplazamiento. Esta energía es de naturaleza vibratoria. A una temperatura determinada alguna pequeña fracción del número total de átomos es capaz de difundir debido a la magnitud de su energía vibratoria. Esta fracción aumenta al ascender la temperatura. [9].

La difusión molecular (o transporte molecular) puede definirse como la transferencia (o desplazamiento) de moléculas individuales a través de un fluido por medio de los desplazamientos individuales y desordenados de las moléculas. Debido a que las moléculas se desplazan en trayectorias al azar la difusión moléculas también es denominada como un proceso con trayectoria aleatoria. [8].

#### 4.1.1 Difusión en Estado Estacionario.

Desde un punto de vista macroscópico, la difusión es un proceso que depende del tiempo: la cantidad de un elemento transportado dentro de otro es una función del tiempo. La velocidad de transferencia de masa por difusión o flujo de difusión ( $J$ ) está definido como la masa (o número de átomos)  $M$  que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo. La expresión matemática se puede representar por: [9].

$$J = \frac{M}{At} \quad (1)$$

$A$  = Área a través de la cual ocurre la difusión ( $m^2$ ).

$J$  = Flujo de difusión ( $\frac{kg}{m^2 s}$ ).

La condición para que exista estado estacionario es que el flujo de difusión no cambie con el tiempo.

La ecuación que representa el fenómeno de difusión molecular en el interior de un sólido en estado estacionario o primera ley de Fick es: [9].

$$J_{Ax} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (2)$$

$D_{AB}$  = coeficiente de difusión de A a B ( $\frac{m^2}{s}$ ).

#### 4.1.2 Difusión en Estado no Estacionario.

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión son en estado no estacionario. En una zona determinada del sólido el flujo de difusión y el gradiente de difusión varían con el tiempo generando acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden. [9].

La ecuación que representa la difusión en estado no estacionario o segunda ley de Fick es: [9].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Si el coeficiente de difusión es independiente de la composición la ecuación se simplifica como: [9].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Al plantear la siguiente hipótesis:

- Antes de la difusión todos los átomos de soluto están uniformemente distribuidos en el sólido a concentración  $C_0$ .
- El valor de  $x$  en la superficie es 0 y aumenta con la distancia dentro del sólido.
- El tiempo se toma igual a cero en el instante inmediatamente antes de empezar la difusión. [9].

Se plantean las siguientes condiciones de frontera y condición inicial:

Para  $t = 0$ ,  $C = C_0$  a  $0 \leq x \leq \infty$ .

Para  $t > 0$ ,  $C = C_S$  (la concentración superficial constante)  $x = 0$ .

$C = C_0$  a  $x = \infty$ .

Siendo la ecuación que representa estas condiciones es:

$$\frac{C_x - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \text{ferr} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5)$$

$C_x$  = Concentración a la distancia  $x$  después del tiempo  $t$ .

$\text{ferr} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$  es la función de error gaussiana.

$C_S$  = Concentración superficial.

$C_0$  = Concentración inicial del sólido.

### 3.1.3 Influencia de la Temperatura en la Difusión.

La magnitud del coeficiente de difusión D es indicativo de la velocidad de difusión atómica. Las sustancias que difunden y los materiales a través de los cuales ocurre la difusión influyen en los coeficientes de difusión. [9].

La temperatura ejerce gran influencia en los coeficientes y en las velocidades de difusión. La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura es expresada mediante la siguiente ecuación: [9].

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (6)$$

$D_0$  = factor de frecuencia independiente de la temperatura  $\left(\frac{m^2}{s}\right)$

Q = energía de activación para la difusión  $\left(\frac{J}{mol}\right)$

R = constante de los gases =  $8.314 \left(\frac{J}{mol K}\right)$

T = temperatura absoluta (K)

La energía de activación puede ser interpretada como la energía requerida para producir el movimiento difusivo de un mol de átomos. [9].

Este puede obtenerse por medio de la ecuación de una recta.

$$y = b + mx$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

## 4.2-Transferencia de Masa por Convección.

La difusión molecular en fluidos en reposo o con flujo laminar generalmente poseen una velocidad de difusión lenta, y en general se desea que la velocidad de transferencia sea rápida. [8].

Para que el fluido tenga un flujo convectivo se requiere que pase sobre otro fluido en el que sea inmiscible o sobre una superficie sólida. Cuando un fluido tiene flujo turbulento y pasa sobre una superficie no es posible describir la velocidad real de las partículas pequeñas que en el flujo laminar.

En el flujo laminar el fluido circula con una trayectoria más o menos recta y su comportamiento puede describirse por medios matemáticos. En el flujo turbulento no hay corrientes rectas, en su lugar se forman grandes remolinos o paquetes de fluido que se desplazan de forma desordenada. [8].

Cuando un soluto A se disuelve en una superficie hay una gran concentración del mismo en el fluido que está en la superficie y en general esta concentración disminuye a medida que aumenta la distancia a la pared. Sin embargo, las cantidades minúsculas de porciones de fluidos adyacentes no siempre tiene concentraciones parecidas. Esto se debe a que los remolinos que contienen soluto se mueven con rapidez de una parte de fluido a otra, transfiriendo cantidades relativamente grandes de soluto. Esta difusión turbulenta es muy rápida en comparación con la transferencia molecular. [8].

Se pueden visualizar tres regiones de transferencia de masa en este mecanismo de transporte. En la primera, adyacente a la superficie, existe una subcapa delgada en forma de película viscosa. La mayor parte de la transferencia se lleva a cabo por medio de la difusión molecular, puesto que hay pocos o ningún remolino, Debido a la lentitud de la difusión se produce una gran caída de concentración a través de esta película. [8].

La región de transición o reguladora se ubica adyacente a la primera zona. Aquí hay algunos remolinos y la transferencia de masa es la suma de la difusión turbulenta más la difusión molecular. Por lo que se da una transición gradual en esta región entre una transferencia que en general es una difusión molecular en un extremo hasta la difusión turbulenta en el extremo opuesto. [8].

En la región turbulenta adyacente a la de transición, la mayor parte de la transferencia ocurre por difusión turbulenta con una pequeña porción de la difusión molecular. La disminución de la concentración es muy pequeña ya que los remolinos tienden a mantener la concentración uniforme. [8].

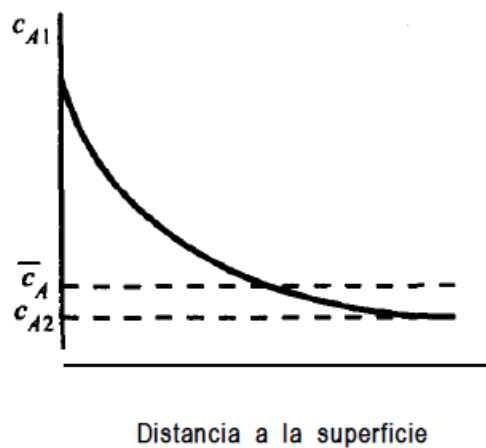


Figura 19. Perfil de Concentraciones en la Transferencia Turbulenta de Masa de una Superficie a un Fluido.

La caída o disminución de concentración desde  $C_{A1}$  en la zona adyacente a la superficie, es muy abrupta en las regiones cercanas y después se nivela. La  $\overline{C}_A$  que representa la concentración mezclada o promedio es ligeramente superior a la mínima  $C_{A2}$ . [8].

Cuando un fluido fluye por el exterior de una superficie sólida en movimiento por convección forzada, la tasa de transferencia de masa convectiva desde la superficie del sólido hasta el fluido o viceversa se puede expresar por la siguiente ecuación: [8].

$$N_A = k_c(C_i - C_j) \quad (8)$$

$k_c$  = Coeficiente de transferencia de masa  $\left(\frac{m}{s}\right)$

$C_i$  = Concentración del fluido general  $\left(\frac{\text{Kgmol A}}{m^3}\right)$

$C_j$  = Concentración en el fluido cerca de la superficie del sólido  $\left(\frac{\text{Kgmol A}}{m^3}\right)$

### 4.3-Rapidez de Lixiviación.

En la lixiviación de materiales solubles del interior de una partícula por acción de un disolvente, el proceso general presenta los siguientes pasos:

- 1.- El disolvente es transportado del seno de la disolución de lixiviación a la superficie del sólido.
- 2.- El disolvente penetra o es difundido en el interior del sólido.
- 3.- El soluto es disuelto por el disolvente.
- 4.- El soluto es difundido a través de la mezcla del sólido y disolvente hacia la superficie de la partícula.
- 5.- El soluto es transferido a la disolución de lixiviación. [8].

En general la velocidad de transferencia del disolvente del seno de la solución de lixiviación hacia la superficie del sólido es bastante rápida, y la velocidad del disolvente hacia el interior del sólido puede ser rápida o lenta. Sin embargo, en la mayoría de los casos estas no son las etapas que limitan la velocidad total del proceso de lixiviación. La transferencia de los disolventes suele ocurrir al principio cuando las partículas se ponen en contacto con el disolvente, aun así, la disolución del

soluto en el disolvente en el interior del sólido puede ser un simple proceso físico de disolución o un proceso químico el que libera el soluto para su disolución. [8].

La velocidad de difusión del soluto a través del sólido, y la del disolvente hacia la superficie del sólido suelen ser los mecanismos que controlan el proceso global de lixiviación y estos dependen de varios factores. [8].

#### 4.3.1 Rapidez de Lixiviación cuando se disuelve un Sólido.

Cuando un material se disuelve de un sólido a la solución de disolución, la velocidad de transferencia de masa desde la superficie del sólido al líquido, suele ser el factor que controla la totalidad del proceso de lixiviación. [8].

Al considerar que no hay resistencia de la fase sólida cuando la materia es pura se puede utilizar la siguiente ecuación para la velocidad de transferencia de masa del soluto A que se está disolviendo en la disolución de volumen V. [8].

$$\frac{N_A}{A} = K_L(C_{AS} - C_A)$$

$$N_A = AK_L(C_{AS} - C_A) \quad (9)$$

$N_A$  = Masa de A que se disuelve en la disolución  $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)$

$A$  = Área superficial de las partículas ( $m^2$ ).

$K_L$  = Coeficiente de transferencia de masa  $\left(\frac{m}{s}\right)$

$C_{AS}$  = Solubilidad de saturación del soluto sólido A en la disolución  $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol m}^3}\right)$

$C_A$  = Concentración de A en la disolución multiplicada por el área A en el tiempo t  $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol m}^3}\right)$



#### 4.4-Transporte de Masa del Sistema en Estudio.

Para el caso del estudio presente los mecanismos de transporte de masa del hierro contenido en el mineral de barita, ya sea en forma de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o de Goethita ( $\text{FeOOH}$ ), se postula que se llevan a cabo de dos maneras las cuales depende de si el compuesto que contiene el hierro se encuentra liberado o no de la matriz del mineral de barita.

*El mineral de hierro se encuentra liberado de la matriz de la barita.*

El mineral contenedor de hierro, hematita o goethita pueden reaccionar sin la presencia de algún obstáculo ya que el mineral se encuentra liberado, permitiendo que la reacción entre el ion hidronio y la goethita o hematita produzcan iones de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y estos sean trasladados al seno de la disolución de lixiviación. Para este escenario las etapas de transporte de masa se llevan a cabo de la siguiente manera:

- Disociación de los iones hidronio  $\text{H}^+$  del ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el seno de la disolución de lixiviación y traslado de los iones a la capa interfase sólido – líquido formada entre el mineral sólido y la disolución lixivante.
- Transporte de los iones hidronio de forma convectiva a través de la interfase sólido – líquido hacia el mineral sólido.

$$N_{\text{Fe}^{3+}} = -K_{\text{H}^+}(C_{\text{H}^+\text{dis}} - C_{\text{H}^+\text{rxn}}) \quad (10)$$

$K_{\text{H}^+}$  = coeficiente de transporte convectivo del hidronio

$C_{\text{H}^+\text{dis}}$  = concentración del hidronio en el seno de la disolución

$C_{\text{H}^+\text{rxn}}$  = concentración del hidronio durante la reacción

El coeficiente de transporte convectivo del hidronio depende del coeficiente de difusión del ion hidronio en soluciones acuosas de la siguiente manera.

$$K_{\text{H}^+} = \frac{ShD_{\text{H}^+}}{2R_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \quad \text{o} \quad K_{\text{H}^+} = \frac{ShD_{\text{H}^+}}{2R_{\text{FeOOH}}} \quad (11)$$

$D_{\text{H}^+}$  = coeficiente de difusión del ion hidronio

$R_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  = radio de la molécula de hematita

$R_{\text{FeOOH}}$  = radio de la molécula de goethita

La ecuación anterior también depende de la temperatura según la teoría de Eyring.

$$D_{H^+} = \frac{K_B}{2\mu R} T \quad (12)$$

- Reacción química entre el sólido mineral de hierro hematita o goethita con los iones hidronio. (Reacción química 3 y 4). La velocidad de reacción en esta etapa está definida como:

$$R_{Fe^{3+}} = -K_{rxn} C_{H^+} |_{rxn} \quad (13)$$

$K_{rxn}$  = constante de velocidad de reacción con respecto a Arrhenius

$$K_{rxn} = K_0 e^{-\frac{E_{a,rxn}}{RT}} \quad (14)$$

$E_{a,rxn}$  = Energía de activación de la reacción

- Transporte de los iones  $Fe^{3+}$  producidos por la interfase sólido – líquido y su traslado al seno de la disolución lixiviante.

$$N_{Fe^{3+}} = -K_{Fe^{3+}} (C_{Fe^{3+}dis} - C_{Fe^{3+}rxn}) \quad (15)$$

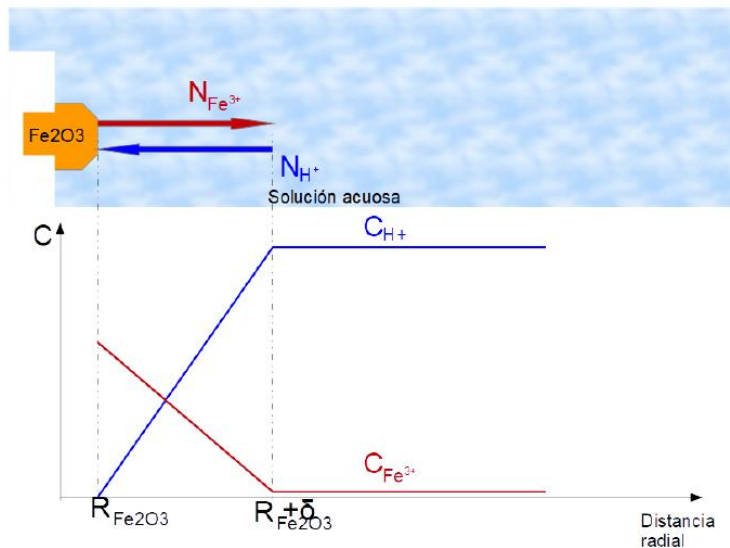


Figura 20. Esquema de las Etapas de Transporte para la Partícula de Goethita o Hematita Liberada de la Barita.

*El mineral de hierro no se encuentra completamente liberado de la matriz de barita.*

En este caso la barita rodea completa o parcialmente al mineral que contiene al hierro, lo cual impide que la disolución lixivante tenga un contacto efectivo con la hematita o goethita, dificultando la disolución del mineral de Goethita o Hematita y el posterior desplazamiento del hierro al seno de la disolución lixivante. Para este escenario las etapas de transporte de masa se llevan a cabo de la siguiente manera:

- Disociación de los iones hidrionio  $H^+$  del ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  en el seno de la disolución de lixiviación y traslado de los iones a la capa interfase sólido – líquido formada entre el mineral sólido y la disolución lixivante.
- Al existir una capa de compuestos que cubren total o parcialmente a la Goethita o Hematita en el interior de la Barita, la velocidad de difusión del ion hidronio a través de los compuestos en la zona de reacción hasta el seno de la disolución lixivante es expresada como:

$$N_{Fe^{3+}} = -\frac{4\pi D_{H^+}(C_{H^+} - C_{H^+}|_{rxn})}{\left(\frac{1}{R_{Ba}} - \frac{1}{R_{Fe_2O_3}}\right)} \quad \text{o} \quad N_{Fe^{3+}} = -\frac{4\pi D_{H^+}(C_{H^+} - C_{H^+}|_{rxn})}{\left(\frac{1}{R_{Ba}} - \frac{1}{R_{FeOOH}}\right)}$$

(16)

El coeficiente de difusión depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación de Arrhenius.

$$D_{H^+} = D_0 e^{\frac{E_a^{dif}}{RT}} \quad (17)$$

- Transporte de los iones de hierro  $Fe^{3+}$  producidos en la zona de reacción a través de los compuestos de la Barita hasta el seno de la disolución de lixiviación.

$$N_{Fe^{3+}} = -\frac{4\pi D_{Fe^{3+}}(C_{Fe^{3+}} - C_{Fe^{3+}}|_{rxn})}{\left(\frac{1}{R_{Ba}} - \frac{1}{R_{Fe_2O_3}}\right)} \quad \text{o} \quad N_{Fe^{3+}} = -\frac{4\pi D_{Fe^{3+}}(C_{Fe^{3+}} - C_{Fe^{3+}}|_{rxn})}{\left(\frac{1}{R_{Ba}} - \frac{1}{R_{FeOOH}}\right)}$$

(18)

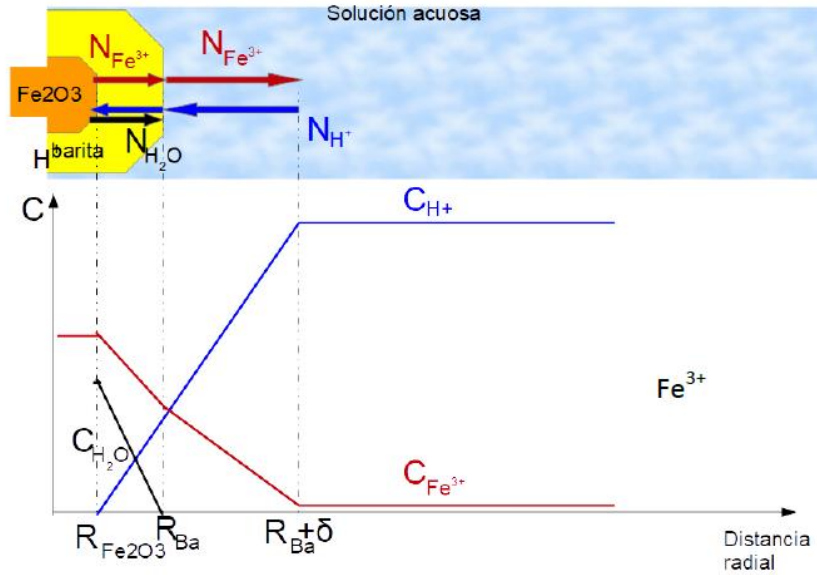
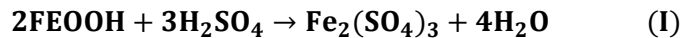


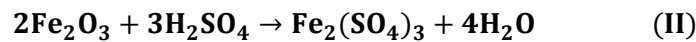
Figura 21. Esquema de las Etapas de Transporte para la Partícula de Goethita o Hematita Parcialmente Liberada de la Barita.

Reacciones químicas de los minerales de hierro contenidos en el mineral de barita con el ácido sulfúrico.

- Reacción química entre la Goethita y el ácido sulfúrico.



- Reacción química entre la Hematita y el ácido sulfúrico.



- Reacción Química entre la Goethita, el ácido sulfúrico y el agente reductor cinc.



- Reacción Química entre la Hematita, el ácido sulfúrico y el agente reductor cinc.



## 5-Química de la Lixiviación Experimental.

### 5.1-Cinc.

El cinc es un metal de color blanco azulado el cual se ubica en el lugar 23 de abundancia en la corteza terrestre, del cual México es un importante productor de este metal a nivel mundial ubicándose en los primeros diez lugares y a nivel nacional es uno de los principales metales en producción.

Las principales fuentes minerales de este metal son el Sulfuro de Cinc o también conocida como Esfalerita o Blenda ( $ZnS$ ), Carbonato de Cinc o Smithsonita ( $ZnCO_3$ ) y Silicato de Cinc o Hemimorfita ( $ZnSi_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ). El cinc es un metal blando y altamente reactivo y un agente reductor fuerte. El cinc es un metal anfótero permitiéndole actuar como un ácido o una base. El catión de cinc es un ácido de Lewis fuerte que se hidroliza en agua para dar una disolución acida. [13].

La principal aplicación del cinc, aproximadamente el 50 % de su consumo, se utiliza en el galvanizado del acero para protegerlo de la corrosión. Otras aplicaciones corresponden a su uso como baterías de ZnC en la industria aeroespacial, en piezas para la industria automotriz, en la metalurgia de metales preciosos y obtención de plata de complejos de plomo, en la fabricación de pinturas, en aleaciones como el latón (aleación de cobre – cinc) , en ánodos de sacrificio en barcos y estructuras metálicas ,así como la fabricación de láminas de construcción por su bajo costo. [14].

### 5.2-Ácido Sulfúrico.

El ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) es un líquido denso y aceitoso que se congela a los  $10.4^\circ C$ . Su mezclado con agua es muy exotérmico. La molécula contiene un acomodo tetraédrico de átomos de oxígeno alrededor del átomo de azufre central. El líquido puro tiene una conductividad eléctrica apreciable como resultado de reacciones de autoionización. El ácido sulfúrico diluido casi siempre se utiliza como un ácido fuerte, diprótico que forma dos iones, el ion hidronio ( $H_3O^+$ ) y ion sulfato ( $SO_4^-$ ). [13].

El ácido sulfúrico se sintetiza en mayores cantidades que cualquier otra sustancia química. Todas las rutas de síntesis usan dióxido de azufre ( $SO_2$ ), y en algunas plantas este reactivo se obtiene directamente de los gases de chimenea de procesos de extracción de metales. [13].

### 5.2.1-Sulfatos.

Los sulfatos son las sales de metales más comunes y presentan las siguientes características:

- La mayoría de los sulfatos son solubles en agua, lo que los convierte en una fuente útil del catión metálico. Existen dos excepciones importantes que son el sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ), que desempeña un papel importante en la batería de plomo – ácido y el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) que se usa en radiografías de tejidos blandos como el estómago.
- El ion sulfato no es un agente oxidante ni agente reductor. Por ello, este ion puede formar sales con metales en sus estados de oxidación comunes tanto altos como bajos, por ejemplo, el sulfato de hierro (II) o sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) y el sulfato de hierro (III) o sulfato férrico ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ). Además, cuando se le disuelve en agua el ion sulfato no inicia una reacción redox con ningún otro ion presente.
- El ion sulfato es la base conjugada de un ácido moderadamente fuerte por lo que el anión no altera de forma significativa el pH de una disolución.
- Los sulfatos tienden a ser térmicamente estables. [13].

### 5.3-Electroquímica.

La electroquímica se dedica al estudio de los cambios químicos que produce la corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas, donde muchos metales se purifican o se depositan en joyas por métodos electroquímicos. Todas las reacciones electroquímicas comprenden la transferencia de electrones y por lo tanto son reacciones de oxidación – reducción o redox. Los sitios de oxidación y reducción están separados físicamente por lo que la oxidación y reducción se llevan a cabo en diferentes lugares del sistema. En los procesos electroquímicos se requiere de algún método para introducir una corriente de electrones en algún sistema químico de reacción o de algún medio para retirar electrones. En casi todas las aplicaciones el sistema de reacción se encuentra en una celda y una corriente eléctrica sale o entra por los electrodos. Las celdas electroquímicas se clasifican en dos tipos:

- Celdas electrolíticas.
- Celdas galvánicas o voltaicas. [15].

#### 5.3.1-Conducción Eléctrica.

La corriente eléctrica representa transferencia de carga y esta se puede conducir a través de metales y de electrolitos líquidos puros (sales fundidas) o disoluciones que contengan electrolitos. La conducción que se lleva a cabo a través de los metales se le denomina conducción metálica y esta comprende el flujo de electrones sin que los átomos del metal tengan movimiento y cambios evidentes en el metal. La conducción iónica o electrolítica es la conducción de corriente eléctrica

por movimiento de iones a través de una solución o de un líquido puro. Los iones con carga positiva viajan hacia el electrodo negativo, y los iones con carga negativa lo hacen hacia el electrodo positivo, y ambos tipos de conducción, iónica y metálica, tiene lugar en las celdas electroquímicas. [15].

### *5.3.2-Electrodos.*

Los electrodos son superficies en las cuales tienen lugar las semirreacciones de reducción u oxidación. Estas pueden o no participar en las reacciones. Los electrodos que no reaccionan reciben el nombre de electrodos inertes, además los electrodos pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Catódico: Electrodo donde se lleva a cabo la reacción de reducción (ganancia de electrones).
- Anódico: Electrodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación (perdida de electrones). [15].

### *5.3.3-Celdas Electrolíticas.*

Las celdas electrolíticas son aquellas en las que la energía eléctrica de una fuente externa hace que ocurran reacciones químicas no espontaneas, para de esta manera favorecer la formación de una determinada especie química que generalmente son los reactivos. Este proceso se le denomina electrolisis. [15].

Una celda electrolítica está compuesta de un recipiente donde se encuentra el material de reacción equipado con electrodos sumergidos en él y conectados a una fuente de corriente directa. Generalmente se utilizan electrodos inertes para que no intervengan en la reacción. [15].

### *5.3.4-Celdas Galvánicas o Voltaicas.*

Las celdas galvánicas o voltaicas son aquellas en las que las reacciones químicas son espontaneas, las cuales generan electricidad y la suministran a un circuito externo, estas reacciones generalmente favorecen la formación de productos. Las dos mitades de la reacción redox están separadas y se requiere que la transferencia de electrones ocurra a través de un circuito externo para que tenga lugar la reacción redox. [15].

#### 5.4-Potencial Normal Estándar de una Celda.

Mediante la magnitud del potencial de celda se mide la espontaneidad de una reacción redox. Los potenciales de celda con valores más elevados (más positivos) son indicativos de una mayor fuerza impulsora de la reacción. Resulta conveniente separar el potencial total de la celda indicando la contribución individual de las semirreacciones, lo cual permite determinar la tendencia relativa de que tenga lugar una semirreacción de oxidación o de reducción en particular. Esta información proporciona la base cuantitativa para establecer la fuerza de agentes oxidantes y reductores. [15].

##### 5.4.1 Potencial Normal Estándar del Electrodo.

El potencial estándar del electrodo para cualquier semicelda es el potencial respecto del electrodo estándar de hidrogeno medido a 25° C cuando la concentración de cada ion en la disolución es de 1 M y la presión de cualquier gas que esté involucrado es de 1 atm. [15].

Por convención internacional, los potenciales estándar del electrodo se tabulan como semirreacciones de reducción, las cuales indican la tendencia de los electrodos a comportarse como cátodos frente al electrodo normal de hidrogeno como referencia (ENH). Los electrodos con valores de potencial estándar  $E^\circ$  positivos de las semirreacciones de reducción actúan como cátodos frente al ENH, los electrodos con valores de  $E^\circ$  negativos de las semirreacciones de reducción actúan como ánodos frente al ENH. [15].

Cuanto más positivo es el valor de  $E^\circ$  de una semirreacción, mayor es la tendencia para que la semirreacción se lleve a cabo de manera directa tal como está planteada. Al contrario, cuanto más negativo es el valor de  $E^\circ$  de una semirreacción, mayor es la tendencia para que la semirreacción se ejecute en la dirección inversa tal como está planteada. [15].

Entre más positivo sea el potencial de reducción la especie química se comportará como un agente oxidante fuerte y entre más negativo sea el potencial de reducción la especie química se comportará como un agente reductor fuerte. [15].

La aplicación más importante de los potenciales de los electrodos consiste en la predicción de la espontaneidad de las reacciones redox, sin importar si las reacciones tienen o no lugar en celdas electroquímicas. [15].

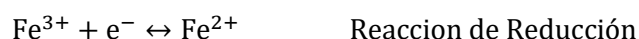


### 5.5-Equilibrios Oxido – Reducción (Redox).

En las reacciones químicas de oxido – reducción existen dos especies químicas participantes. El oxidante y el reductor, y la partícula que se intercambia es el electrón ( $e^-$ ). [16].

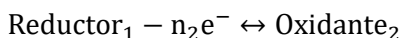
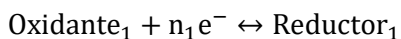
En estas reacciones químicas se realizan al mismo tiempo dos semirreacciones denominadas reacción de oxidación y reacción de reducción.

La oxidación es un proceso en el cual una especie química pierde electrones, mientras que la reducción es el proceso en el que una especie química gana electrones. [16].



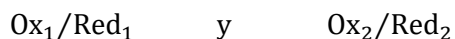
Un agente oxidante es aquella especie química capaz de oxidar a otra, reduciéndose. Un agente reductor es una especie química capaz de reducir a otra, oxidándose. Para que se lleve a cabo una reacción redox tendrán que estar presentes un oxidante y un reductor. [16].

En general se puede decir que un oxidante, gana electrones y se convierte en un reductor 1, y otra especie a la que llamaremos reductor 2, pierde electrones y se convierte en el oxidante 2. [16].



$n_1$  y  $n_2$  = numero de electrones de intercambio

Los dos pares redox de las semirreacciones generales son:



Donde primero se escribe el oxidante y después el reductor. [16].

### 5.5.1-Reacciones Redox y Potencial al Equilibrio.

Para predecir las reacciones de oxidación – reducción se utiliza una escala con los valores constantes de los potenciales normales de las especies químicas. Esta técnica ayuda a visualizar en forma rápida las posibles reacciones en el caso de que existan dos o más especies químicas en una misma disolución. [16].

En la parte superior de la escala se colocan los oxidantes y en la parte inferior los reductores. A valores grandes de potencial aumenta la fuerza de los oxidantes (hacia la derecha) y la fuerza de los reductores aumenta entre más pequeño o más negativo sea el potencial normal del par (hacia la izquierda). Generalmente esta escala se construye con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) el cual posee un potencial por convención de 0 volts. [16].

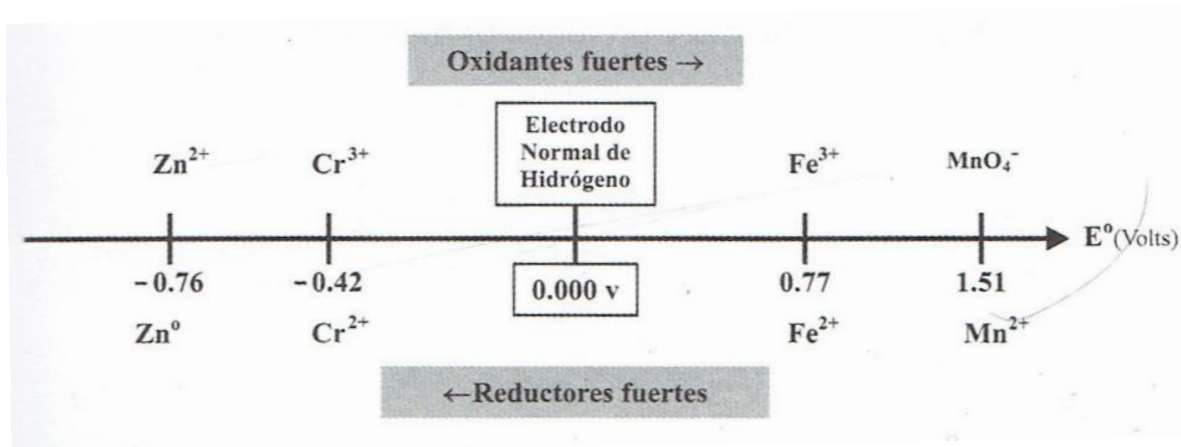


Figura 22. Representación de la Escala de Reacciones Oxido – Reducción. [16].

### 5.5.2-Constante de Equilibrio Redox.

La constante de equilibrio de una reacción química nos permite predecir si la reacción química planteada puede o no llevarse a cabo, así como su cuantatividad y proporción al equilibrio de los reactivos y productos. [16].

La constante de equilibrio para una reacción oxido – reducción está definida como [16]:

$$\log K_{eq} = \frac{(E^{\circ}_{oxidante} - E^{\circ}_{reductor})(n)}{0.06} \quad (19)$$

$$k_{eq} = 10^{[(E^{\circ}_{oxidante} - E^{\circ}_{reductor})(n)/0.06]} \quad (20)$$

$E^{\circ}_{oxidante}$  = Potencial estandar del agente oxidante

$E^{\circ}_{reductor}$  = Potencial estandar del agente reductor

n = numero de electrones de intercambio en la reacción

Si la  $K_{eq} > 1$ , el equilibrio se encuentra desplazado hacia la generación de productos, por lo que la reacción redox es cuantitativa y espontanea, por lo que la reacción química se llevara a cabo. [16].

Si la  $K_{eq} = 0$ , las velocidades de reacción y formación de los productos y reactivos son iguales, por lo que la reacción se encuentra en equilibrio. [16].

Si la  $K_{eq} < 1$ , el equilibrio se encuentra desplazado hacia los reactivos, por lo que la reacción redox no es cuantitativa y no es espontanea por lo que la reacción química no se llevara a cabo. [16].

### 5.5.3-Diagrama de Pourbaix.

El diagrama de Pourbaix representa la estabilidad de los equilibrios de las fases de un sistema electroquímico acuoso

Esta grafica herramienta termodinámica permite identificar las especies químicas termodinámicamente estables en cualquier perturbación particular del potencial de media celda, y esta involucra las variables del potencial estándar de la especie química,  $E^{\circ}$  (V) y el pH. [13].

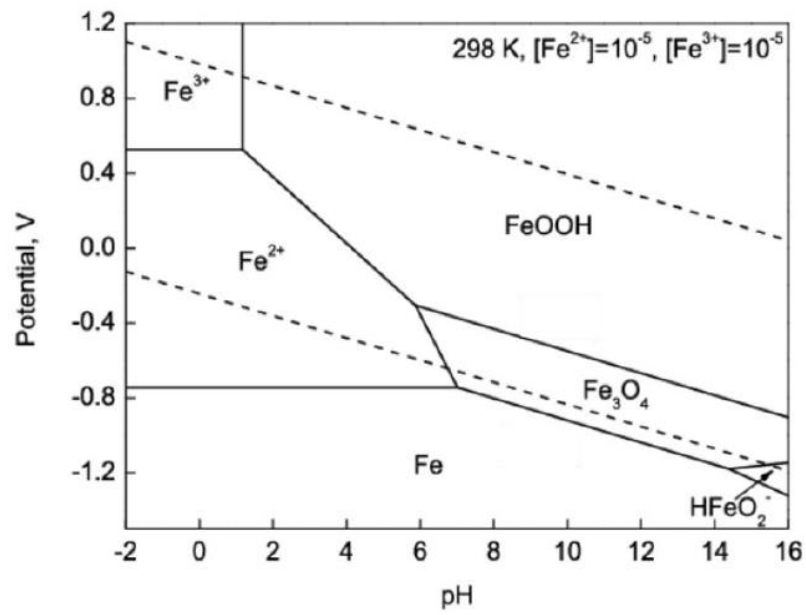


Figura 23. Diagrama de Pourbaix del Sistema Hierro – Hidrogeno – Oxígeno.

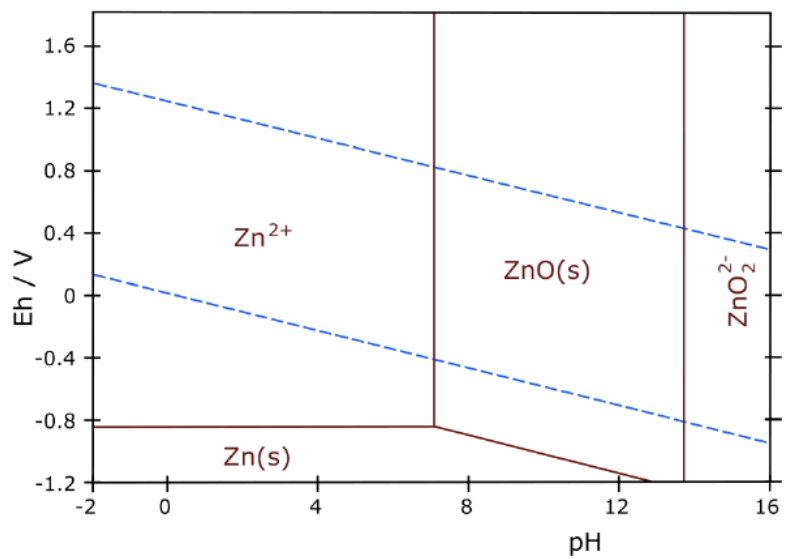


Figura 24. Diagrama de Pourbaix del Sistema Cinc – Oxígeno.

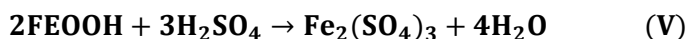
## 5.6- Uso del Cinc en el Diseño Experimental de la Lixiviación.

Como primer paso para cumplir los objetivos planteados en este trabajo experimental se fijó el tipo y método de lixiviación a utilizar.

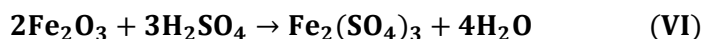
Para esto se realizó una lixiviación por agitación ya que es el equipo con el que se contó para ejecutar la experimentación, así como ventajas que proporciona este método como son los tiempos cortos de procesamiento, etc. [5].

Se ejecutó una lixiviación ácida ya que una lixiviación alcalina no puede disolver los compuestos de hierro, utilizando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como agente lixivante. [11]. Los iones sulfatos producto de la disociación del ácido ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) forman con gran facilidad sales de elementos metálicos, como en el caso de este trabajo experimental, la formación de sulfato férrico ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ). [13].

- Reacción química entre la Goethita y el ácido sulfúrico.



- Reacción química entre la Hematita y el ácido sulfúrico.



Sin embargo, en general los sulfatos son solubles en agua, existen excepciones de sulfatos menos solubles, como es el caso del sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) [13], compuesto principal de la Barita, y en menor medida los sulfatos de hierro (II) y (III), lo que dificultara la liberación de los compuestos de hierro dentro de la Barita, su disolución y obtención de iones de hierro  $\text{Fe}^{3+}$ .

Este fenómeno generó la necesidad de buscar un método, y en específico un elemento que permita una más eficaz disolución y obtención del hierro en su forma iónica. Para lo cual se utilizaron principios de la química analítica y electroquímica para la resolución de dicho problema.

Al saber que el par redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  es un agente oxidante fuerte, era conveniente utilizar un agente reductor fuerte que permita la ejecución de una reacción redox espontánea y mejorara la disolución y obtención del ion hierro  $\text{Fe}^{3+}$ .

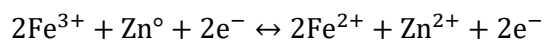
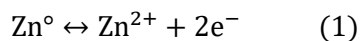
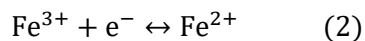
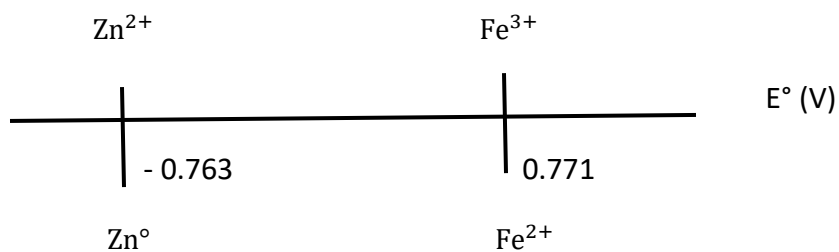
La opción elegida fue el elemento metálico cinc, el cual es un elemento altamente reactivo y un agente reductor fuerte [13], produciéndose una reacción espontánea al reaccionar con el hierro, además de su gran abundancia en la corteza terrestre y bajo costo [14], lo cual lo hace idóneo para los procesos industriales.

Los cálculos siguientes justifican lo anterior mencionado:

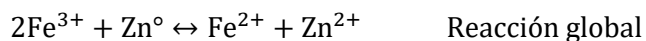
- Determinación de la espontaneidad de la reacción redox planteada:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ}} = -0.763 \text{ V}$$



$2e^{-}$  de intercambio



$$\log K_{eq} = \frac{(E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn^{\circ}})(n)}{0.06}$$

$$\log K_{eq} = \frac{(0.771 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}))(2)}{0.06}$$

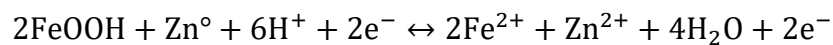
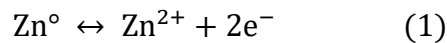
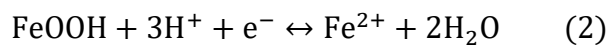
$$\log K_{eq} = 51.13$$

$$K_{eq} = 10^{51.13} \quad \text{Reacción espontanea}$$

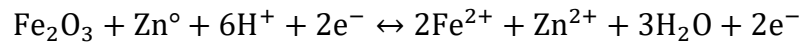
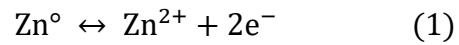
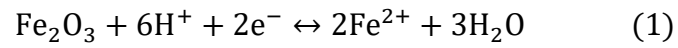
La reacción redox entre el par  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  y  $Zn^{2+}/Zn^{\circ}$  es espontanea, por lo cual el uso del cinc como agente reductor en la disolución ayudará a la obtención de los iones del hierro en la disolución de forma más eficiente, que si solo se utilizara el ácido sulfúrico. También de la información proporcionada por los diagramas de Pourbaix de los sistemas Hierro – Hidrógeno – Oxígeno y Cinc – Oxígeno, muestran que para tener la presencia de iones hierro  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  la disolución de reacción deberá permanecer en un valor de pH ácido de rango [0 – 1] aproximadamente y un potencial cercano a los 0.8 volts, en donde el cinc se encontrará en forma iónica  $Zn^{2+}$  el cual estará reaccionando con el ácido sulfúrico y formando sulfato de cinc ( $ZnSO_4$ ), para de esta manera ayudar a mantener la mayor cantidad de hierro disuelto en la disolución de lixiviación.

De esta manera las reacciones químicas globales son:

- Reacción Química entre la Goethita y el Cinc.



- Reacción Química entre la Hematita y el Cinc.



También se lleva a cabo una reacción química entre el cinc y el ácido sulfúrico de la siguiente manera:

- Reacción Química entre el Cinc y el Ácido Sulfúrico.





## 6.-Metodología.

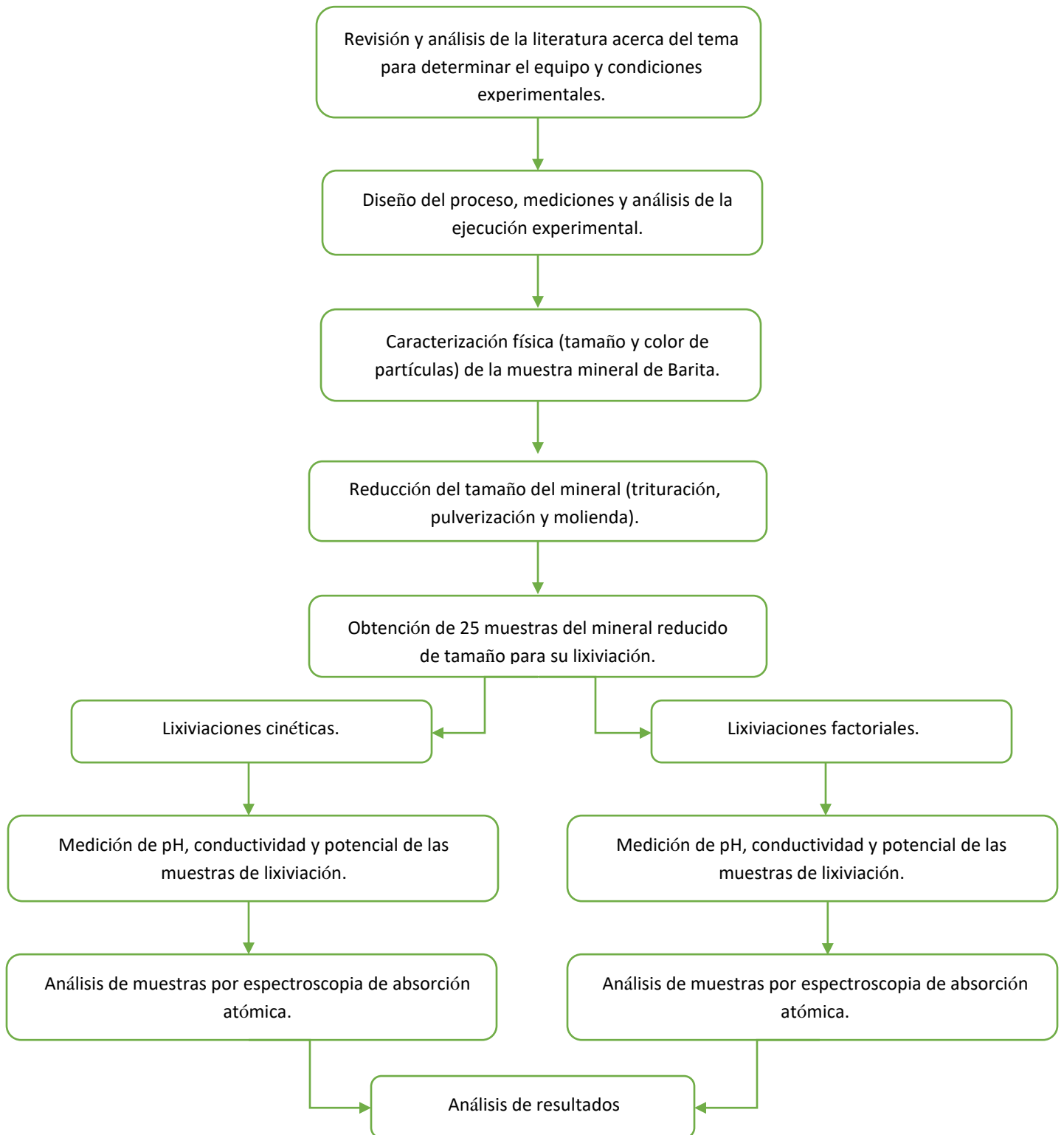


Figura 25. Diagrama de Flujo del Proceso Metodológico.

## 7.-Procedimiento Experimental.

### 7.1-Sustancias y reactivos.

#### 7.1.1 Barita.

La muestra de 50 kg aproximadamente de Barita fue proporcionada por la empresa BARAMIN S.A DE C.V en forma de rocas con un rango de tamaño de las rocas de [3 cm - 5 cm].

Peso de Cubeta con Tapa y Barita	49.7 kg
	

Figura 26. Recipiente Contenedor del Mineral de Barita.



Figura 27. Mineral de Barita Experimental.

### 7.1.2 Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

El ácido sulfúrico concentrado utilizado para las preparaciones de las disoluciones de lixiviación de este ácido tenía una pureza del 98 % (Marca CONQUIMEX, Lote = 129796 – CQM).

### 7.1.3 Agua destilada.

Se utilizó agua destilada para todas las disoluciones y diluciones preparadas en todo el desarrollo experimental.

### 7.1.4 Ácido Clorhídrico (HCl).

El ácido clorhídrico concentrado utilizado para conservar las muestras de las lixivaciones para su análisis por Absorción Atómica contaba con una pureza en el rango [36.5 % - 38 %] (Marca J.T.Baker , Lote = 9535 – 05).

### 7.1.5 Cinc.

Se utilizó polvo de cinc el desarrollo experimental. (Marca Alfa AESAR, Lote = L15E22), Pureza = 97.5 %).

### 7.1.6 Sulfato de Hierro (III) o Sulfato Férrico $Fe_2(SO_4)_3$ .

Se utilizó sulfato férrico en polvo para el desarrollo experimental. (Marca = J.T.Baker , Lote = J51624 , Pureza = 73 %  $Fe_2(SO_4)_3$ ).

## 7.2-Disoluciones.

### 7.2.1 Disoluciones de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

Se prepararon disoluciones de ácido sulfúrico con concentraciones de 10 g/L, 50 g/L y 100 g/L siguiendo el siguiente procedimiento:

Se adicionó más de la mitad del volumen del matraz aforado con agua destilada.

Se vació en un vaso de precipitados la cantidad necesaria de ácido concentrado, se tomó la cantidad de ácido requerido con una pipeta y propipeta y se vació en el matraz aforado lentamente (con agua

destilada previamente adicionada), se dejó enfriar y se terminó de aforar con agua destilada, finalmente se vació en un recipiente contenedor adecuado. (ver Apéndice I página 103).

### *7.2.2 Disolución de Ácido Clorhídrico (HCl) pH 2.*

Se prepararon disoluciones de ácido clorhídrico pH 2 siguiendo el siguiente procedimiento:

Se adicionó más de la mitad del volumen del matraz aforado con agua destilada.

Se vació en un vaso de precipitados la cantidad necesaria de ácido concentrado, se tomó la cantidad de ácido requerido con una pipeta y propipeta y se vació en el matraz aforado lentamente (con agua destilada previamente adicionada), se dejó enfriar y se terminó de aforar con agua destilada, finalmente se vació en un recipiente contenedor adecuado. (ver Apéndice II página 104).

## **7.3-Preparacion de la Barita.**

### *7.3.1 Reducción de Tamaño de la Barita.*

Una vez que se tuvo un primer acercamiento a las características físicas del mineral de trabajo, se procedió a la reducción de su tamaño para su posterior lixiviación, ya que para poder realizar una lixiviación adecuada del mineral las partículas deberán tener un tamaño lo suficientemente pequeño que permita la liberación efectiva del hierro y evitar que sean un obstáculo e impidan el contacto de la disolución lixivante en todas las partículas por causa de una aglomeración de partículas muy finas. Por lo que se buscó un procedimiento que permita obtener partículas que no sean menores a 40 micras y la distribución de los tamaños de las partículas sean lo más uniforme posible. Para ello se realizaron pruebas de reducción del tamaño del mineral por medios mecánicos y análisis granulométrico como son:

- Trituración.
- Pulverización.
- Molienda.

De esta manera se obtuvo el procedimiento y tiempos del mismo para obtener la granulometría requerida para su lixiviación.

### *7.3.2 Obtención de muestras de Barita para su Lixiviación.*

Una vez determinado el proceso adecuado para obtener una granulometría adecuada para su lixiviación, se siguieron los siguientes pasos para la obtención de las muestras para su lixiviación.

1.- De la muestra total de 45 kg aproximadamente de mineral Barita, esta se separó por cuarteo (en cono), obteniéndose un cuarto del material (aproximadamente 22.5 kg para su posterior proceso de reducción de tamaño).

2.- Se redujo el tamaño de las partículas de la muestra separada por cuarteo por medio de una trituración primaria, pulverización y molienda. La siguiente tabla muestra las características a las cuales se realizó la reducción del tamaño de las partículas.

Tabla 25. Proceso de Reducción del tamaño de la Barita.

<b>PROCESO DE REDUCCION DEL TAMAÑO DE LA BARITA</b>	
<b>Proceso</b>	<b>Características</b>
1.-Trituración (Trituradora café). Marca = DENVER, No. Serie = 01-190186-001-1, No. Modelo = 201661, No. Cliente = 81360-14, Tamaño = 31/4X41/2 CRUSHER.	Se realizo 1 trituración con 1.3 cm de apertura aproximadamente.
2.-Pulverización (Pulverizadora gris). Marca = REULAND, No. Serie = 742600A-6, No. Modelo = B9766-XX1410, Tipo = P000.	Se realizo 1 pulverización con 0.5 cm de apertura aproximadamente.
3.-Molienda (Molino de bolas de acero). Motor RELIANCE	4 minutos de molienda con una carga de 7 kg de bolas.
Masa total de muestra por carga aproximada.	200 g aproximadamente.

3.- Se tomaron muestras del mineral reducido de tamaño para su lixiviación, separando muestras de 40 gramos por medio del Separador Jones, el cual consistió en tomar muestras de 160 gramos y separar la masa por medio del Separador Jones hasta obtener una muestra representativa de 40 gramos. Este proceso se siguió para obtener 25 muestras de 40 gramos para su lixiviación y una muestra de 200 g para su análisis granulométrico, las cuales fueron almacenadas en bolsas de plástico para su posterior disposición.

## **7.4- Caracterización de la Barita.**

### *7.4.1 Perfil Cromático Inicial de la Barita.*

Se realizó una inspección visual y separación del color de las rocas del mineral de Barita antes de su proceso de reducción de tamaño con la finalidad de tener una primera visión general de la posible composición química del mineral suministrado.

Tabla 26. Variedad de Color de la Muestra Mineral de Barita.

<b>Tabla de Variedad de Color de la Muestra Mineral de Barita</b>	
	
	
	
	
<b>Escala equivalente a 5 cm</b>	

#### 7.4.2 Granulometría de la Barita experimental.

Se realizaron ensayos granulométricos previos para buscar el mejor método de reducción del tamaño de la Barita y obtener un perfil de la distribución de los tamaños de las partículas de la Barita para su posterior lixiviación. Este proceso se realizó mediante el uso de mineral triturado y molido, así como de mallas o cribas de diferentes aberturas, las cuales se colocaron en un equipo Rot Tap el cual distribuye los tamaños de las partículas de la Barita en las diferentes mallas mediante golpes verticales en un intervalo de tiempo de 3 minutos. Posteriormente se pesaron las masas ubicadas en cada malla para realizar un análisis gráfico y perfilar los tamaños de las partículas.

1.- La trituración se llevó a cabo con una abertura en la descarga de 1.3 cm aproximadamente, en donde se obtuvo principalmente 2 tamaños del mineral de tamaño grueso (2.82 mm) correspondiente al 82.4 % de la muestra y medio fino (menores a 2.82 mm) correspondiente al 17.6 % de la muestra.

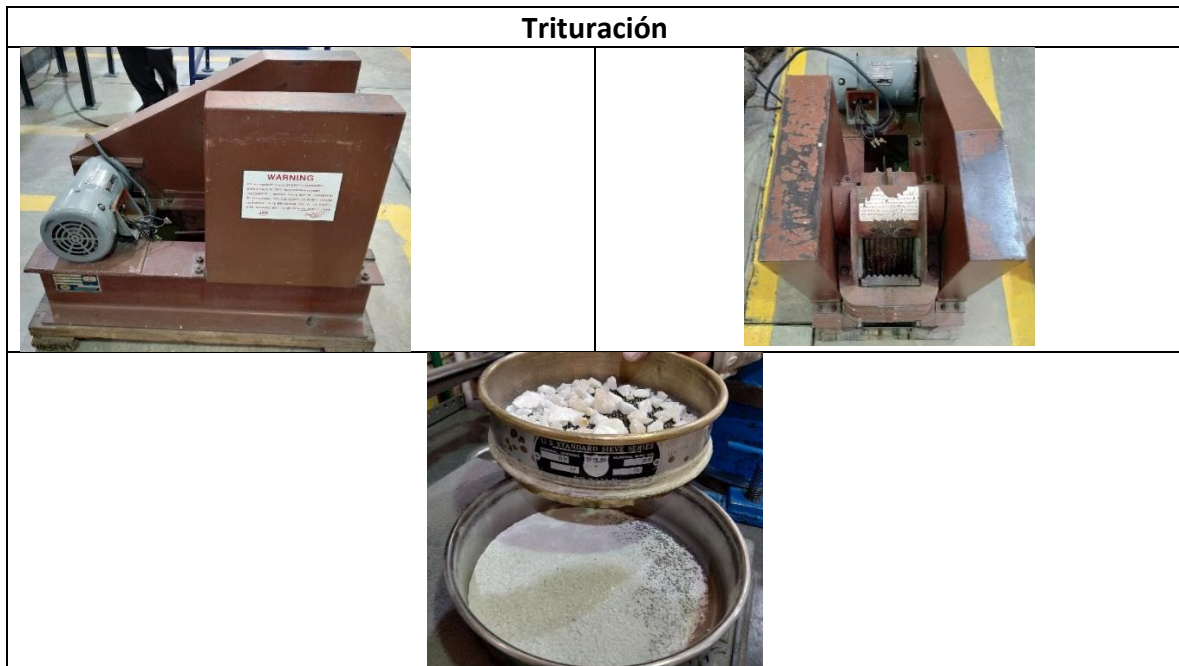


Figura 28. Proceso de Trituración de la muestra de Barita.



2.- La pulverización de las partículas gruesas (2.82 mm) y menores a los 2.82 mm se realizó con 0.5 cm de apertura aproximadamente, en donde se puede observar que se obtienen 4 tamaños diferentes de partículas variado de gruesos a finos como son de 2.82 mm (33 % Ret), 1 mm (35.5 % Ret) , 0.297 mm (18.5 % Ret) y menores a los 0.297 mm (13 % Ret).



Figura 29. Proceso de Pulverización de la muestra de Barita.

3.- Una vez que se realizó el proceso de molienda del mineral se obtuvo un tamaño fino más uniforme de todo el mineral. (Ver tabla 36 página 85).



Figura 30. Proceso de Molienda de la muestra de Barita.



4.- La Barita para su lixiviación fue separada por medio del Separador Jones y almacenada en muestras de 40 g con una distribución de tamaño de partículas en su gran mayoría de [0.07 - 0.15 mm].



Figura 31. Proceso de Separación de muestras por el Separador Jones.

### 7.5-Reactor de Lixiviación.

El equipo donde se realizó la lixiviación permitió controlar la temperatura del experimento por medio de un baño termostático (Resistencia y controlador térmico , Marca = MGW LAUDA , Tipo = MS , Nr = E14049 , Tina = LabTech) en el cual se hizo fluir agua a una temperatura determinada hacia el reactor por medio de mangueras conectadas al enchaquetado del reactor de vidrio permitiendo alcanzar a la disolución de lixiviación en el interior del reactor la temperatura experimental , la cual fue medida mediante un termómetro de mercurio , donde la temperatura experimental presentó una diferencia de  $- 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  con respecto a los  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$  que el equipo proporciona , siendo esta temperatura de  $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

También se pudo controlar la velocidad de agitación de la disolución de lixiviación por medio de un controlador con propela ubicada en la parte superior del reactor (Marca = Chemglass Life Sciences, manufacturado por VELP Scientifics con rango [50 rpm – 2000 rpm]), el cual cuenta con un controlador digital que permitió establecer la agitación requerida, sin un aparente error o muy pequeño para su detección.

El reactor de lixiviación consiste en un recipiente de vidrio con un volumen de 1 L (Marca = Chemglass Life Sciences) en donde la parte superior del reactor posee aberturas para la incorporación de la disolución lixivante, el mineral de barita y polvo de cinc requeridos para la ejecución experimental, así como una abertura en la parte inferior para la toma de muestras de la disolución de lixiviación.

Tabla 27. Condiciones de Operación del Reactor de Lixiviación.

<b>Volumen del Reactor</b>	<b>Volumen de la disolución en el Reactor</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Agitación</b>
1 L	500 ml	56 ° C	400 RPM

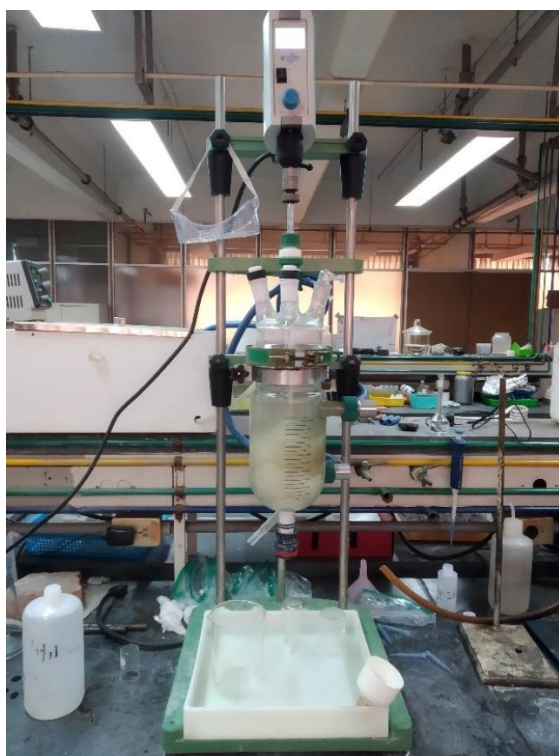


Figura 32. Reactor de Lixiviación.

La Figura 32 muestra al reactor de lixiviación empleado compuesto por un recipiente enchaquetado con 3 bocas y dos aberturas inferiores, así como la propela para suministrar la agitación y el baño termostático.

## 7.6-Pruebas Cinéticas de Lixiviación.

Se ejecutaron tres lixiviaciones cinéticas las cuales tuvieron la finalidad de determinar el tiempo óptimo del proceso de lixiviación propuesto bajo los siguientes parámetros:

- **Concentración de Ácido Sulfúrico:** Se realizó una lixiviación por cada nivel de concentración de ácido sulfúrico (10 g/L, 50 g/L y 100 g/L).
- **Cinc:** En las tres lixiviaciones cinéticas se adicionó un 50 % en exceso del agente reductor cinc de acuerdo a su estequiometría de reacción.
- **Tiempo:** El tiempo de ejecución de las lixiviaciones cinéticas fue de 120 minutos donde se tomaron muestras de cada lixiviación cinética a los 0, 30, 60, 90 y 120 minutos.
- **Concentración de Hierro al Inicio:** Se adicionó en las tres lixiviaciones 0.39 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  al inicio de cada lixiviación, de acuerdo a su estequiometría de reacción con la finalidad de que este pueda ser detectado en el tiempo 0 por el análisis de Absorción Atómica ya que se deberá tener al menos una concentración mínima de hierro disuelto de 5 ppm para que el equipo pueda detectar al hierro. (ver Apéndice IV página 106).
- Se mantuvieron constantes en las tres lixiviaciones cinéticas la masa de barita, temperatura, agitación y volumen de ácido.
- Al inicio de cada lixiviación, una vez incorporado el ácido en el reactor y alcanzado la temperatura y agitación requerida, se adiciona el cinc,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y Barita para inmediatamente tomar una muestra del tiempo cero donde se midió el pH, potencial, conductividad eléctrica de la muestra y se tomó una alícuota de 1.25 ml de la misma lo más rápido posible para incorporar el resto de la disolución al reactor.
- Para los siguientes intervalos de tiempo nuevamente se tomó la muestra y se midió el pH, potencial, conductividad eléctrica y se tomó una alícuota de 1.25 ml lo más rápido posible para incorporar el resto de la disolución al reactor.
- Para cada alícuota tomada, esta se incorporó a un matraz aforado de 50 ml, se aforó con ácido clorhídrico pH = 2 y se almaceno en un envase de plástico para su posterior análisis por Absorción Atómica.  
(Todo lo anteriormente mencionado se encuentra desglosado puntualmente en la sección titulada Ejecución de las Pruebas de Lixiviación).

Tabla 28. Características Experimentales de la Lixiviación Cinética.

Lixiviación	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/L)	% Exceso de Cinc	Tiempo de Lixiviación (min)				
			0	30	60	90	120
1	10	50	0	30	60	90	120
2	50	50	0	30	60	90	120
3	100	50	0	30	60	90	120
Masa de Barita = 40 g		Masa de Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> = 0.39 g		Temperatura = 56 °C			
Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en el reactor = 500 ml			Agitación = 400 rpm				

## 7.7-Pruebas Factoriales.

La ejecución de la lixiviación factorial tuvo como objetivo conocer las interacciones entre los factores existentes en el diseño experimental y su influencia en la disolución del hierro contenido en la Barita. Para lograr este propósito se utilizó el modelo factorial 2<sup>k</sup>, el cual indica la existencia de dos niveles, un nivel alto y un nivel bajo de cada factor (k), adicionando puntos centrales y replicas.

### 7.7.1 Factores.

Este diseño experimental contó con 3 factores o variables independientes que son las siguientes:

- **Concentración de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):** Este factor cuenta con un nivel alto (100 g/L) y bajo (10 g/L), así como un punto central (55 g/L). Este factor se controló al inicio de la experimentación al ser incorporada la disolución con la concentración determinada al reactor para que alcance la temperatura requerida.
- **Tiempo de reacción:** Este factor cuenta con un nivel alto (90 min) y bajo (30 min), así como un punto central (60 min). Este factor se midió mediante el uso de un cronómetro de un smartphone y de esta forma se obtuvieron las diferentes muestras para obtener la alícuota muestra del reactor en el tiempo requerido.
- **Masa de Cinc:** Este factor cuenta con un nivel alto (0.09 g) y bajo (0.37 g), así como un punto central (0.19 g). Este representa el % exceso estequiométrico de cinc presente en la disolución de lixiviación, siendo controlado mediante la adición de masa de polvo en el tiempo 0 de la lixiviación. (ver Apéndice III página 104).

Tabla 29. Factores y Niveles del Diseño Factorial Experimental.

<b>Niveles y Factores del Modelo Factorial Experimental</b>			
<b>Variables Independientes</b>	<b>Niveles</b>		
	<b>-</b>	<b>PC</b>	<b>+</b>
<b>X<sub>1</sub> = Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g/L)</b>	<b>10</b>	<b>55</b>	<b>100</b>
<b>X<sub>2</sub> = Tiempo de reacción (min)</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>90</b>
<b>X<sub>3</sub> = Masa de Cinc (g)</b>	<b>0.09</b>	<b>0.19</b>	<b>0.37</b>

### 7.7.2 Respuestas o Variables Dependientes.

- **Concentración de Hierro disuelto:** Esta variable se obtuvo y midió de la alícuota de 1.25 ml de la solución lixivante a una concentración de ácido y tiempo de reacción determinado, analizando la muestra contenida en HCl pH = 2 por medio del método analítico de Absorción Atómica en ppm.
- **pH de la disolución lixivante:** Esta variable se determinó y midió de la muestra obtenida del reactor de lixiviación, una vez filtrada para cada prueba y tiempo determinado, por medio de un pH metro el cual fue calibrado con dos soluciones de pH = 7 y 1.68.
- **Potencial redox:** Esta variable se determinó y midió de la muestra obtenida del reactor de lixiviación, una vez filtrada para cada prueba y tiempo determinado, por medio de un medidor multiparamétrico el cual realiza una lectura en pocos segundos.
- **Conductividad eléctrica:** Esta variable se determinó y midió de la muestra obtenida del reactor de lixiviación, una vez filtrada para cada prueba y tiempo determinado, por medio de un medidor multiparamétrico el cual realiza una lectura en pocos segundos.

El equipo medidor multiparamétrico utilizado para la medición del pH, potencial y conductividad eléctrica pertenece a la marca OAKTON siendo el equipo un PC 510 Bench pH/Conductivity Meter.

Tabla 30. Respuestas del Diseño Factorial Experimental.

<b>Variable de Respuesta</b>			
<b>Y<sub>1</sub></b>	<b>Y<sub>2</sub></b>	<b>Y<sub>3</sub></b>	<b>Y<sub>4</sub></b>
<b>Concentración de Hierro (ppm)</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial (mV)</b>	<b>Conductividad Eléctrica (mS)</b>



Medidor de pH y Potencial	Medidor de Conductividad Eléctrica
 A black cylindrical electrode with a white cap. The text on the electrode includes "Made in USA", "Thermo SCIENTIFIC", "ORION 100B10", and "Low pH range".	 A yellow cylindrical electrode with a white cap. The text on the electrode includes "CON" and "CONDUMAX".

Figura 33. Electrodo de Medición de pH, Potencial y Conductividad Eléctrica.

Tabla 31. Arreglo y Ejecución del Diseño Factorial Experimental.

Nivel	Temperatura 56 °C	Agitación 400 RPM	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
			Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	Tiempo de reacción (min)	Masa Cinc (g)
-	N° Experimento	Orden de ejecución del experimento	10	30	0.09
PC			55	60	0.19
+			100	90	0.37
	1	8	-	+	-
	2	11	-	+	PC
	3	3	-	-	+
	4	5	-	+	+
	5	13	+	+	-
	6	14	+	+	+
	7	1	+	-	PC
	8	7	+	+	PC
	PC1	4	PC	+	-
	PC2	2	PC	+	PC
	PC3	10	PC	+	+
	R1	12	-	-	+
	R2	9	-	+	+
	R3	6	+	-	PC
	R4	15	+	+	PC
	R5	16	+	+	-
	R6	17	+	-	PC
	R7	18	+	+	PC

PC = Punto Central. R = Experimento con replica

## 7.8-Ejecucion de las Pruebas de Lixiviación.

A continuación, se enlista la serie de pasos o puntos que se llevaron a cabo durante el proceso de experimentación:

1.-Se encendió el equipo que suministra calor o eleva la temperatura del sistema para que este alcance la temperatura de trabajo de 56 °C.

2.-Se vació al reactor 500 ml de la disolución de ácido sulfúrico (con la concentración requerida de acuerdo al orden de la ejecución experimental) una vez encendido el equipo que suministra calor al sistema para que el ácido alcance la temperatura correspondiente en el menor tiempo posible.

3.-Se procedió a calibrar y preparar el pH metro utilizando disoluciones de pH 7 y 1.68.

4.-Se pesaron las cantidades de masa requerida (de acuerdo al orden de ejecución de los experimentos) de polvo de cinc y sulfato de hierro (III). (Balanza Electrónica de Bolsillo, Modelo = EHA601).

5.-Se calibró el volumen de una micropipeta (Marca = Fisherbrand pipette, [200  $\mu$ l – 1000  $\mu$ l]) requerido para obtener un volumen de muestra o alícuota de 1.25 ml de la disolución lixivante para los tiempos especificados para obtener dicha muestra. Se calibró la micropipeta a un volumen de 625 microlitros, que era lo que el equipo permitía para obtener en dos tomas de la alícuota el volumen de 1.25 ml y se ensayó con agua destilada.

6.-Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, se vació la muestra de barita, cinc y sulfato de hierro (III) al reactor lo más rápido posible (cuidando que no quede material pegado en las paredes del reactor y este no se incorpore a la disolución, si esto sucedía se utilizaba un poco de agua destilada para retirarla de las paredes del reactor) y se suministró una agitación de 400 RPM a la disolución por medio de la propela ubicada en la parte superior del reactor.

7.-Se tomó una muestra de la disolución lixivante del reactor en un vaso de precipitados de 50 ml por medio de la abertura ubicada en la parte inferior del reactor, abriendo la llave de paso para tomar dicha muestra y una vez obtenido un volumen aproximado de 40 ml en el vaso de precipitados se procedió a cerrar la llave de paso.

8.-La muestra de la disolución de lixiviación contenida en el vaso de precipitados se transfirió a un matraz Kitasato de 50 ml con su respectivo embudo, papel filtro y conexión a vacío, para separar los sólidos de la disolución muestra y de esta manera obtener una muestra libre en su mayoría de sólidos, una vez filtrada la muestra se transfirió a un vaso de precipitados de 50 ml.

9.-La muestra de disolución que se filtró, contenida en el vaso de 50 ml se le realizó una medición de pH, potencial y conductividad eléctrica.



10.-De la muestra de disolución de lixiviación filtrada, se tomó una alícuota de 1.25 ml (de Anexos resultado (7)) con una micropipeta en dos ocasiones ajustada con un volumen de extracción de 625 microlitros y se transfirió a un matraz aforado de 50 ml con ácido clorhídrico (HCl) a un pH = 2 y se aforó.

Se utilizó ácido clorhídrico (HCl) ya que este permite contener al hierro disuelto durante un periodo largo de tiempo.

11.-Una vez medido el pH, potencial, conductividad eléctrica y toma de muestra para su análisis en el equipo de Absorción Atómica, el resto de disolución de lixiviación y los sólidos se incorporaron al reactor de lixiviación.

12.-La muestra aforada se transfirió a un recipiente de plástico para su almacenamiento y posterior análisis en el equipo de Absorción Atómica. (Los puntos 7, 8, 9, 10, 11 y 12 se repitieron por cada muestra de lixiviación que se tomó del reactor).

La toma de muestra de la solución de lixiviación para su análisis en el equipo de Absorción Atómica y medición del pH, potencial y conductividad eléctrica e incorporación al reactor de lixiviación del resto de la solución lixivante y sólidos presentes, se realizó lo más rápido posible para asegurar lo más fielmente las condiciones experimentales para aquellos experimentos o corridas en las que se requirió obtener más de dos muestras a lo largo de la ejecución experimental.

Una vez finalizado un experimento en su totalidad para disponer de los residuos generados en el experimento, la disolución de lixiviación se filtró y se dispuso en un recipiente contenedor adecuado, así como a los sólidos obtenidos del proceso de filtración.

## 7.9-Estadísticos de las Pruebas Factoriales.

### 7.9.1 Estimación del Error de las Pruebas Factoriales Experimentales.

Se utilizaron herramientas estadísticas como son la desviación estándar (S) y la varianza ( $S^2$ ), la cual permite la cuantificación de la variación o dispersión de un conjunto de datos numéricos, siendo la varianza un método más robusto a comparación al de la desviación estándar.

La siguiente ecuación representa a la desviación estándar:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{(r - 1)}} \quad (21)$$

Donde  $\bar{X} = \sum X_i / r$  es el promedio de la respuesta,  $\sum$  representa la suma sobre i de 1 a r y r es el tamaño población o cantidad de datos.

La siguiente ecuación representa a la varianza ponderada:

$$S^2 = \frac{\sum(r_i - 1)S_i^2}{\sum(r_i - 1)} \quad (22)$$

Donde  $\sum$  indica la sumatoria sobre  $i$  de 1 a  $k$ . El símbolo  $v$  puede ser usado para los grados totales de libertad,  $v = \sum(r_i - 1)$ .

Ver Apéndice VI página 105.

### 7.9.2 Estimación de los Efectos Principales.

El efecto principal está definido por la diferencia entre el promedio de las respuestas de los niveles. La ecuación que lo representa es [12]:

$$\text{Efecto principal } X_i = \frac{\sum(\text{respuestas del nivel alto } X_i) - \sum(\text{respuestas del nivel bajo } X_i)}{(\text{mitad del numero de corridas factoriales})} \quad (23)$$

De esta manera todos los datos en un experimento son utilizados para estimar cada efecto principal, y cada efecto principal es estimado independientemente de los otros efectos principales. Esta característica de los diseños factoriales  $2^k$  se conoce como replicación oculta, dando la máxima información por corrida o ejecución experimental. [12]

Ver Apéndice VIII página 113.

### 7.9.3 Estimación del Nivel e Intervalo de Insignificancia.

Los efectos y puntos estimados proporcionan una idea de la fiabilidad o precisión de estas estimaciones. La precisión generalmente se establece en la forma de un intervalo de confianza, el cual incluye el efecto verdadero en un nivel de confianza declarado. La mayoría de los niveles de confianza más comunes son de 90 %, 95 % y 99 %. La amplitud del intervalo de confianza es una función de la estimación del error de la respuesta, el número de datos en la estimación, y el número de grados de libertad en la estimación de la respuesta de error para un efecto principal. El intervalo de confianza se representa en la siguiente ecuación [12]:

$$(\text{Estimacion del efecto principal}) \pm \frac{t s}{\sqrt{N/4}} \quad (24)$$

Donde  $S$  = estimación del efecto principal con  $v$  grados de libertad,  $N$  = número de corridas factoriales en el diseño y  $t$  =  $t$  estadística student con  $v$  grados de libertad del nivel de confianza del estado. Si el nivel de confianza no incluye el 0, puede decirse que el efecto es significativamente diferente de 0 en el nivel de confianza establecido. [12].

Ver Apéndice VII página 112.

#### *7.9.4 Adición de Sulfato de Hierro (III) o Sulfato Férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ).*

Debido a la necesidad de realizar el análisis de muestras de la disolución de lixiviación en el tiempo 0 de la experimentación se requiere de una concentración mínima y máxima de hierro disuelto de acuerdo al siguiente rango [5 ppm - 20 ppm], este es el rango de detección del hierro para el análisis de Absorción Atómica del hierro y también fue utilizado como punto inicial de la concentración de hierro disuelto buscando tener una concentración de 5 ppm de hierro, ya que no se tenía la certeza de la cantidad de hierro presente en la Barita como punto inicial uniforme en el análisis , por lo cual se agregó hierro a la disolución de lixiviación en forma de sulfato de hierro (III) o sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), donde la masa adicionada fue de 0.39 g en polvo de este compuesto.

Ver Apéndice IV página 105.

## 8-Resultados y Análisis de Resultados.

### 8.1 Resultados de la Caracterización, Reducción de Tamaño y Obtención de las Muestras Experimentales de Barita

#### 8.1.1 Granulometría de la Barita experimental.

Tabla 32. Análisis Granulométrico de la muestra de Barita para su Lixiviación.

<b>Tabla de Análisis Granulométrico para la muestra de Lixiviación</b>						
<b>N° Malla</b>	<b>Apertura (mm)</b>	<b>log Apertura (mm)</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>% Retenido</b>	<b>% Retenido Acumulado %Ac (+)</b>	<b>% Pasa % Ac (-)</b>
<b>60</b>	0.25	-0.60	0	0.00	0.00	100.00
<b>70</b>	0.21	-0.68	46.8	23.40	23.40	76.60
<b>100</b>	0.149	-0.83	37.7	18.85	42.25	57.75
<b>140</b>	0.106	-0.97	30.7	15.35	57.60	42.40
<b>200</b>	0.074	-1.13	30.6	15.30	72.90	27.10
<b>325</b>	0.044	-1.36	41.4	20.70	93.60	6.40
<b>Pan</b>	0.004	-2.40	12.8	6.40	100.00	NA
			200	100.00		

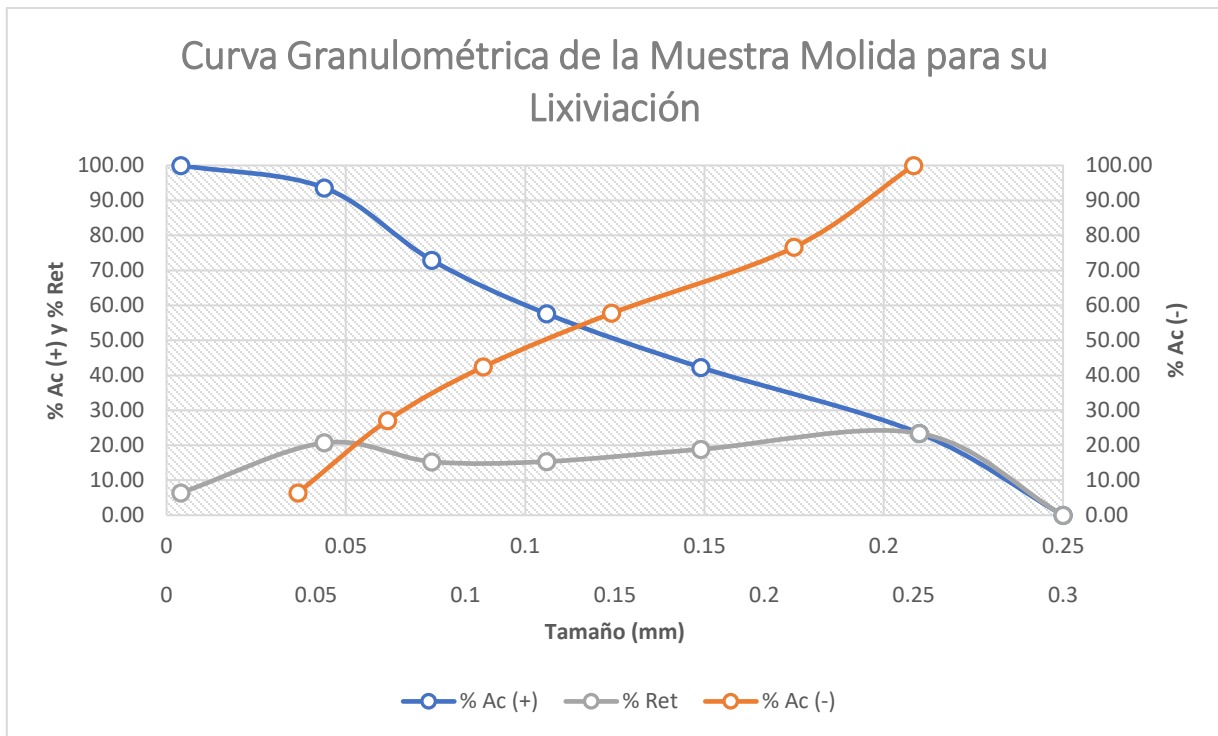


Figura 34. Gráfico del Análisis Granulométrico de la Muestra de Barita para su Lixiviación.

Al observar la Figura 33 la curva de % Ac (-) la cual representa la masa de Barita que pasa a través de los diferentes tamaños de abertura de las cribas utilizadas en el análisis granulométrico, mostraron que una gran parte de la masa de Barita (60 %) se empezó a acumular en las cribas con tamaños de abertura de [0.07 - 0.15 mm], este fenómeno lo refuerza la curva que representa el % Ac (+) la cual indica el porcentaje de masa de Barita retenido en las diferentes cribas, donde se observó que la mayoría de la Barita [40 – 100 %] se encuentra retenida en las cribas con tamaños de apertura de [0.07 - 0.15 mm], esto indica que la Barita utilizada en los experimentos de lixiviación en su mayoría es fina con un intervalo de tamaño de partículas de [0.07 - 0.15 mm].

El % Ret muestra que la distribución de masa en las diferentes mallas es ligeramente similar, con un rango de [15 % - 20 %] de retenido, donde las mayores cantidades de masa se encuentran en los extremos, ya que las partículas son muy frágiles por lo que se presentan tamaños finos (apertura de malla de 0.21 mm, malla 70) de la roca que pudo ser reducida de tamaño las cuales presentan una resistencia a una mayor reducción de tamaño del cual han adquirido y otra cantidad que fue reducida, pero en menor medida (apertura de malla de 0.044 mm, malla 325).

## 8.2-Resultados de las Lixivaciones Cinética y Factorial.

### 8.2.1 Resultados de la Lixiviación Cinética.

Tabla 33. Resultados Experimentales de las Lixivaciones Cinéticas.

Temperatura (°C)	56	Agitación (RPM)	400	Fe presente en el reactor al inicio (ppm)	5	
N° de Lixiviación Cinética	Tiempo (min)	pH	E (mV)	K (mS)	Fe (ppm)	Fe (g/L)
<b>1</b> 10 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0.8	344	47.5	5.03	0.0050
	30	0.71	346	43.5	3.89	0.0039
	60	0.68	348	26.2	3.92	0.0039
	90	0.69	347	25.8	3.83	0.0038
	120	0.71	344	43.4	3.91	0.0039
<b>2</b> 50 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0.8	344	47.5	8.71	0.0087
	30	0.97	255	128.3	4.03	0.0040
	60	0.9	309	124.2	4.06	0.0041
	90	0.82	317	114.9	4.03	0.0040
	120	0.7	333	131.6	3.92	0.0039
<b>3</b> 100 g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0.89	317	182.8	3.85	0.0039
	30	0.65	321	181.5	4.6	0.0046
	60	0.68	328	187.3	5.16	0.0052
	90	0.94	317	197.1	5.09	0.0051
	120	0.46	348	187.4	5.71	0.0057

### 8.2.1.1 Comportamiento del pH con respecto al tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas.

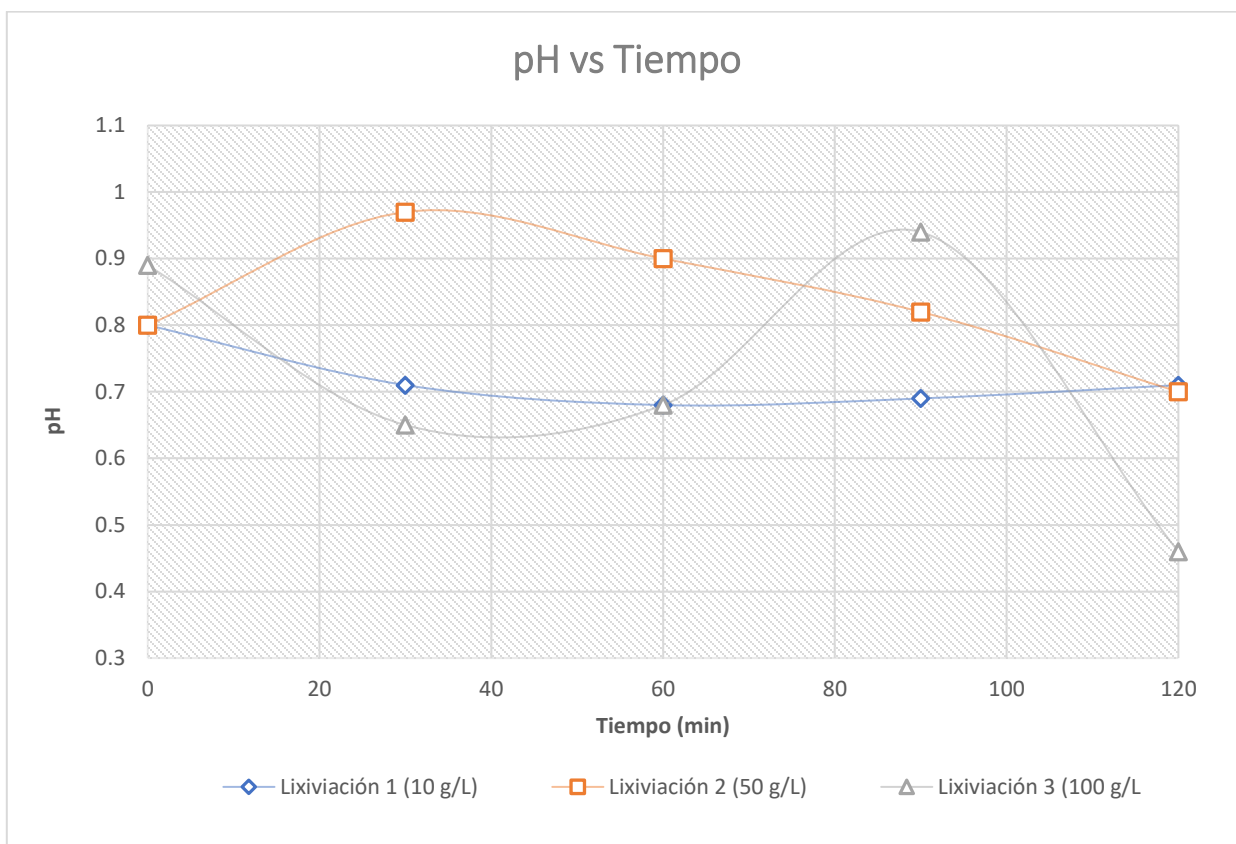


Figura 35. Comportamiento del pH con respecto al tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas.

La curva que representa una concentración de 10 g/L presenta un ligero descenso del pH manteniéndose estable con ese nivel de descenso de forma constante a través del tiempo, descendiendo el pH de 0.8 a 0.7. En el caso de la concentración de 50 g/L, se presenta un incremento del pH cercano a 1 a los 30 minutos para posteriormente presentar un descenso constante hasta llegar a un valor muy similar del pH a los 120 minutos con respecto a la lixiviación de 10 g/L. Finalmente, la concentración de 100 g/L presenta un descenso ligeramente mayor del pH con respecto a la lixiviación de 10 g/L de aproximadamente 0.65 a los 30 minutos, seguido de un incremento del pH mayor a 0.9, el cual puede significar un dato erróneo posiblemente originado durante su medición y finalmente un descenso importante llegando a alcanzar un pH de 0.45 aproximadamente.

La disminución del pH registrado en la lixiviación de 100 g/L, a los 120 minutos puede deberse en gran medida a la alta concentración de iones  $H^+$  provenientes de la alta concentración del ácido sulfúrico, produciéndose un posible exceso de acidez en la disolución lixivante.

### 8.2.1.2. Comportamiento del Potencial con respecto al tiempo en las Lixivaciones Cinéticas.

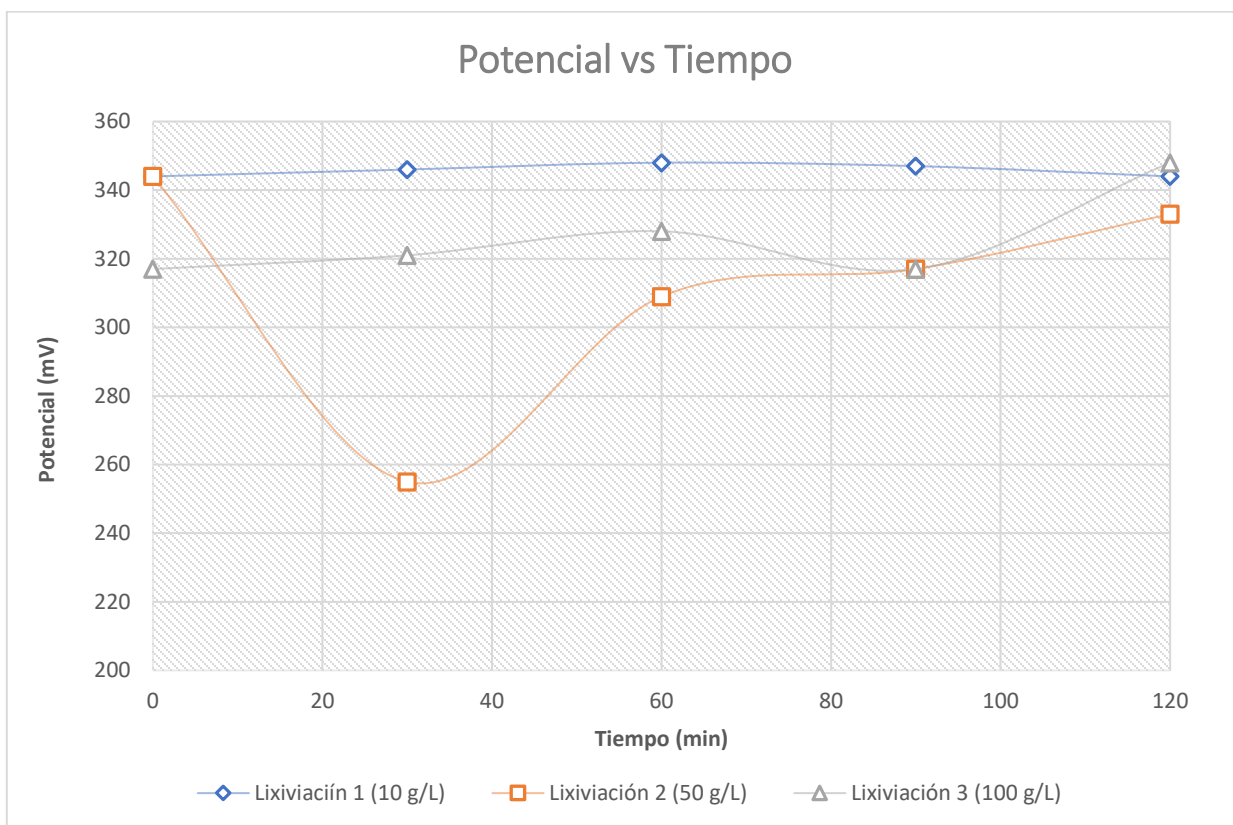


Figura 36. Comportamiento del Potencial con respecto al Tiempo en las Lixivaciones Cinéticas.

La variación del potencial en la lixiviación 1 (10 g/L) permaneció prácticamente constante, manteniéndose en un valor de 340 mV aproximadamente en general. La lixiviación 2 (50 g/L) registra en los primeros 30 minutos un descenso del potencial de 340 mV aproximadamente a 250 mV aproximadamente para incrementar y alcanzar un potencial muy cercano al inicial de 340 mV. La lixiviación 3 (100 g/L) permaneció prácticamente constante hasta los 120 minutos registrándose un incremento de 320 mV a 340 mV aproximadamente.

El descenso del potencial registrado a los 30 minutos en la lixiviación 2 (50 g/L) puede considerarse un error experimental, dada la tendencia general de las curvas de las lixiviaciones cinéticas o en una muy reducida posibilidad a una reacción o comportamiento particular llevado a cabo bajo las condiciones que tenía la disolución lixivante a los 30 minutos.

Considerando el argumento anterior, el potencial a lo largo del tiempo experimental se mantuvo en el rango de [310 mV - 350 mV].



Al observar los diagramas de Pourbaix de los sistemas Hierro – Hidrogeno – Oxígeno y Cinc – Oxígeno, se observa que el rango de potencial experimental obtenido se encuentra en las zonas de predominancia de las especies iónicas  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en el rango de pH experimental obtenido de [0.6 – 1], lo cual es un indicativo que este sistema ayuda a la reducción del ion  $\text{Fe}^{3+}$  al ion  $\text{Fe}^{2+}$ , ayudando a la disolución de la Goethita ( $\text{FeOOH}$ ), siendo la elección del cinc como agente reductor en el sistema de lixiviación experimental una sensata decisión.

Nota = Si bien los diagramas de los sistemas de Pourbaix anteriormente mencionados están descritos a una temperatura de 25 °C, dada la temperatura de trabajo experimental de 54 °C, los diagramas se comportarán de forma similar a esta temperatura.

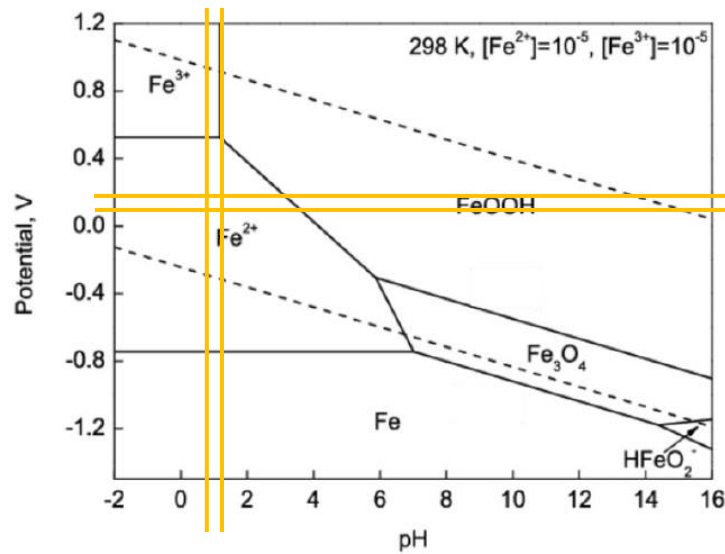


Figura 37. Diagrama de Pourbaix del Sistema Hierro – Hidrogeno – Oxígeno.

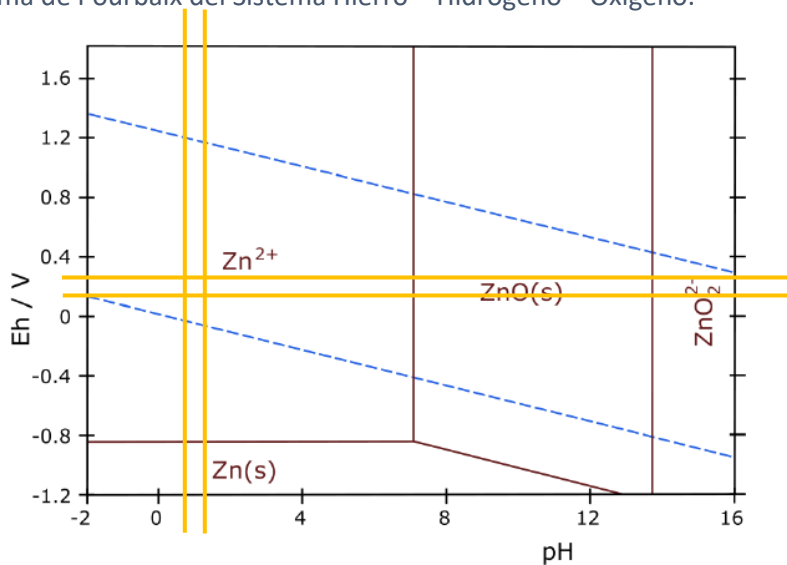


Figura 38. Diagrama de Pourbaix del Sistema Cinc – Oxígeno.

### 8.2.1.3. Comportamiento de la Conductividad Eléctrica con respecto al Tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas.

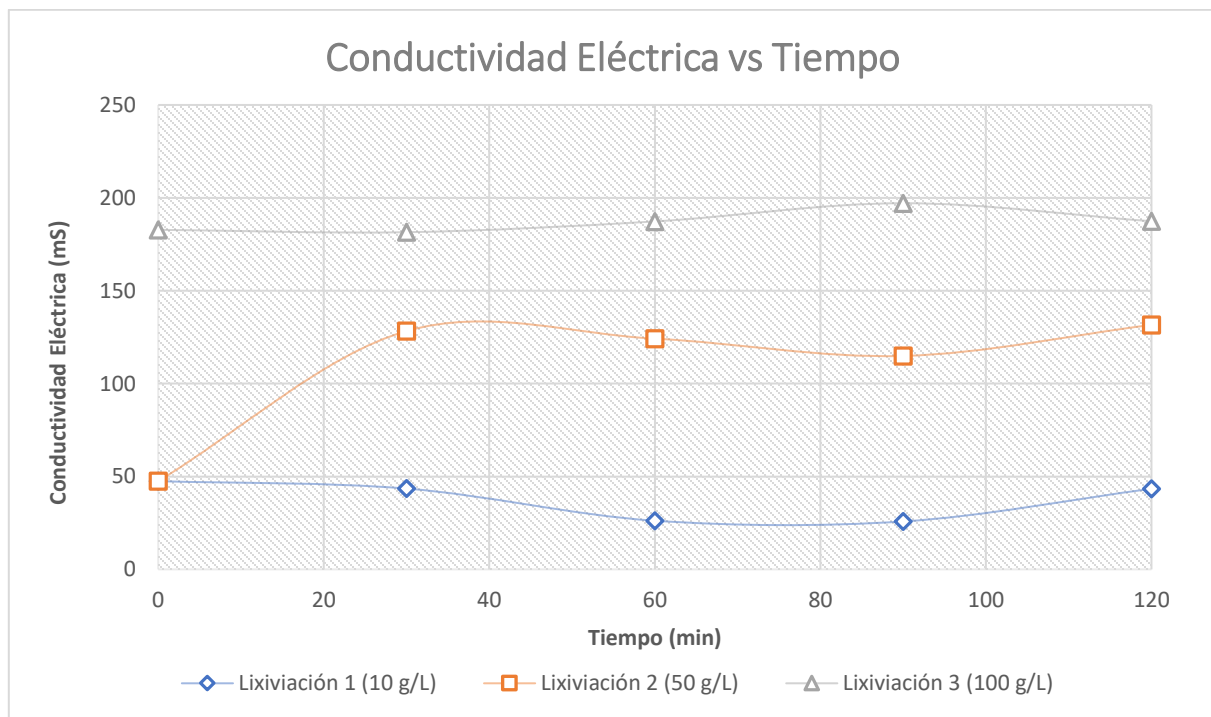


Figura 39. Comportamiento de la Conductividad Eléctrica con respecto al Tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas.

El comportamiento de la conductividad eléctrica en la lixiviación 1 (10 g/L) presenta un pequeño descenso a los 60 minutos permaneciendo de forma similar a los 90 minutos descendiendo la conductividad de 50 mS a 25 mS aproximadamente, para finalmente a los 120 minutos alcanzar aproximadamente los 50 mS del inicio. En el caso de la lixiviación 2 (50 g/L) está parte de un valor similar de 50 mV con respecto a la lixiviación 1, el cual puede ser considerado como un dato producido por un error experimental, incrementando a los 30 minutos a 130 mS aproximadamente y manteniéndose sin cambios hasta los 120 minutos. En la lixiviación 3 (100 g/L) la conductividad eléctrica se mantiene constante de 180 mS aproximadamente.

El incremento de la conductividad eléctrica, partiendo de la lixiviación 1 a la lixiviación 3, se puede deber al incremento de la concentración del ácido sulfúrico y por ello al incremento de los iones  $H^+$  presentes en la disolución lixivante los cuales son los que aportan una mayor conductividad a la disolución lixivante.

#### 8.2.1.4. Comportamiento de la Concentración de Hierro con respecto al Tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas.

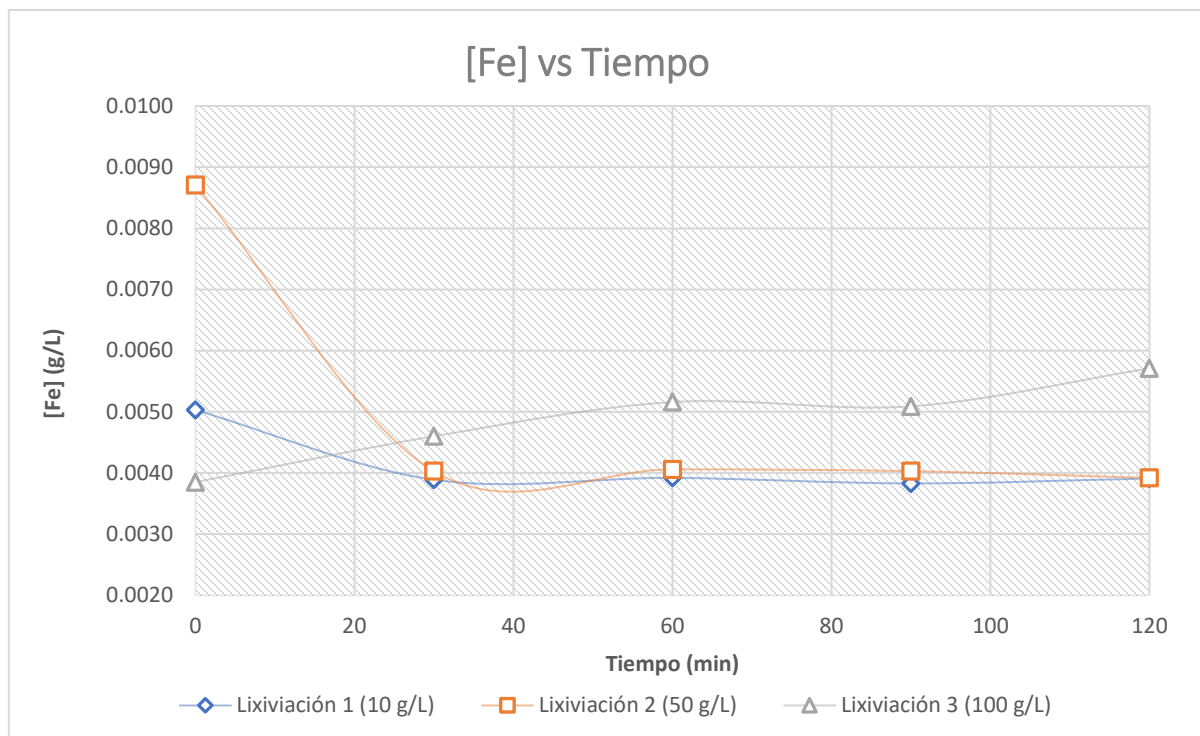


Figura 40. Comportamiento de la Concentración de Hierro con respecto al Tiempo en las Lixiviaciones Cinéticas.

La concentración del hierro disuelto en las lixiviaciones 1 (10 g/L) y 2 (50 g/L) se mantienen constantes con una concentración de hierro presente de 0.004 g/L aproximadamente, mientras que en la lixiviación 3 (100 g/L) se observa un incremento pequeño pero constante a lo largo del tiempo en la concentración del hierro disuelto, pasando de los 0.004 g/L aproximadamente a los 0.006 g/L aproximadamente a los 120 minutos.

En el tiempo 0 o inicial se observa que las concentraciones de hierro disuelto presentan una gran variabilidad entre las tres lixiviaciones (10 g/L, 50 g/L y 100 g/L), encontrándose una posible explicación a la forma en la que se obtuvo las muestras en este tiempo, ya que al inicio del experimento se adicionó una cantidad inicial de sulfato de hierro (III) e inmediatamente después se tomó una muestra de la disolución lixiviante del reactor, donde posiblemente se produjo una variación en la cantidad del sulfato de hierro (III) presente en la muestra ya que posiblemente con ayuda de la agitación suministrada, el desplazamiento del sulfato de hierro (III) suministrado se desplazó al fondo del reactor en menor o mayor cantidad en las tres lixiviaciones cinéticas experimentales (10 g/L, 50 g/L y 100 g/L), generándose un error experimental en las mediciones de la concentración de hierro disuelto en el tiempo 0 o inicial, siendo la más notoria la medición al inicio de la lixiviación de 50 g/L.

8.2.2 Resultados de la Lixiviación Factorial.

Tabla 34. Resultados Experimentales de las Pruebas Factoriales.

Nivel	N° Experimento	Orden de Ejecución	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
			Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	Tiempo de reacción (min)	Masa Cinc (g)	Concentración Fe <sup>3+</sup> (ppm)	pH	Conductividad eléctrica (mS)	Potencial (mV)
-			10	30	0.09				
PC			55	60	0.19				
+			100	90	0.37				
	1	8	-	+	-	4	0.65	39.8	351
	2	11	-	+	PC	4.91	0.96	47.1	316
	3	3	-	-	+	3.69	0.81	45.2	345
	4	5	-	+	+	3.79	0.82	46.4	343
	5	13	+	+	-	4.94	0.8	190	324
	6	14	+	+	+	5.25	0.93	198.6	320
	7	1	+	-	PC	4.11	0.22	188.6	385
	8	7	+	+	PC	4.79	0.22	197.3	382
	PC1	4	PC	+	-	4.48	0.4	190	367
	PC2	2	PC	+	PC	6.17	0.42	165.3	367
	PC3	10	PC	+	+	5.4	0.65	160.2	328
	R1	12	-	-	+	5.32	1.02	29.4	290
	R2	9	-	+	+	3.89	1.17	43.4	282
	R3	6	+	-	PC	4.2	0.63	173.3	326
	R4	15	+	+	PC	3.98	0.81	179.1	328
	R5	16	+	+	-	—	0.68	182.8	331
	R6	17	+	-	PC	—	0.6	177.3	326
	R7	18	+	+	PC	—	0.69	175.4	332

PC = Punto Central. R = Experimento con replica

A continuación, se presentan los resultados y comportamiento de los efectos principales del diseño experimental realizado, así como la interacción existente o no entre las variables independientes (concentración de  $H_2SO_4$ , tiempo de reacción y masa de cinc adicionada) y dependientes (concentración de hierro disuelto, pH, conductividad eléctrica y potencial) del diseño experimental.

Tabla 35. Efectos de los factores y niveles de significancia.

Significancia		Concentración $H_2SO_4$	Tiempo de reacción (min)	Masa Cinc (g)
Concentración de Fe (g/L)	Suma (+)	0.01909	0.01798	0.01273
	Suma (-)	0.01639	0.01732	0.01342
	Diferencia	0.0027	0.00066	- 0.00069
	Efecto del Factor	0.00068	0.00017	- 0.00023
	Nivel de Significancia	0.0014	0.0014	0.0014
	Intervalo de Confianza	$0.00068 \pm 0.0014$ [-0.0072 – 0.00208]	$0.00017 \pm 0.0014$ [-0.00123 – 0.00157]	$- 0.00023 \pm 0.0014$ [-0.00163 – 0.00117]
pH	Suma (+)	3.05	3.08	2.56
	Suma (-)	3.24	2.46	1.85
	Diferencia	- 0.19	0.62	0.71
	Efecto del Factor	- 0.05	0.16	0.24
	Nivel de Significancia	0.36	0.36	0.36
	Intervalo de Confianza	$- 0.05 \pm 0.36$ [-0.41 – 0.31]	$0.16 \pm 0.36$ [-0.2 – 0.52]	$0.24 \pm 0.36$ [-0.12 – 0.6]
Conductividad Eléctrica (mS)	Suma (+)	734.1	467.6	290.2
	Suma (-)	178.5	425.2	412.6
	Diferencia	555.6	42.4	-122.4
	Efecto del Factor	138.9	10.6	- 40.8
	Nivel de Significancia	14.59	14.59	14.59
	Intervalo de Confianza	$138.9 \pm 14.59$ [124.31 – 153.49]	$10.6 \pm 14.59$ [-3.99 – 25.19]	$- 40.8 \pm 14.59$ [-55.39 – 26.21]
Potencial (mV)	Suma (+)	1302	1345	1008
	Suma (-)	1355	1287	1049
	Diferencia	- 53	58	- 41
	Efecto del Factor	-13.25	14.5	- 13.67
	Nivel de Significancia	57.3	57.3	57.3
	Nivel de Significancia	$- 13.25 \pm 57.3$ [-70.55 – 44.05]	$14.5 \pm 57.3$ [-42.8 – 71.8]	$- 13.67 \pm 57.3$ [-70.97 – 43.63]

Ver Apéndice VIII página 113.

8.2.2.1. Comportamiento del pH con respecto a los Factores Experimentales.

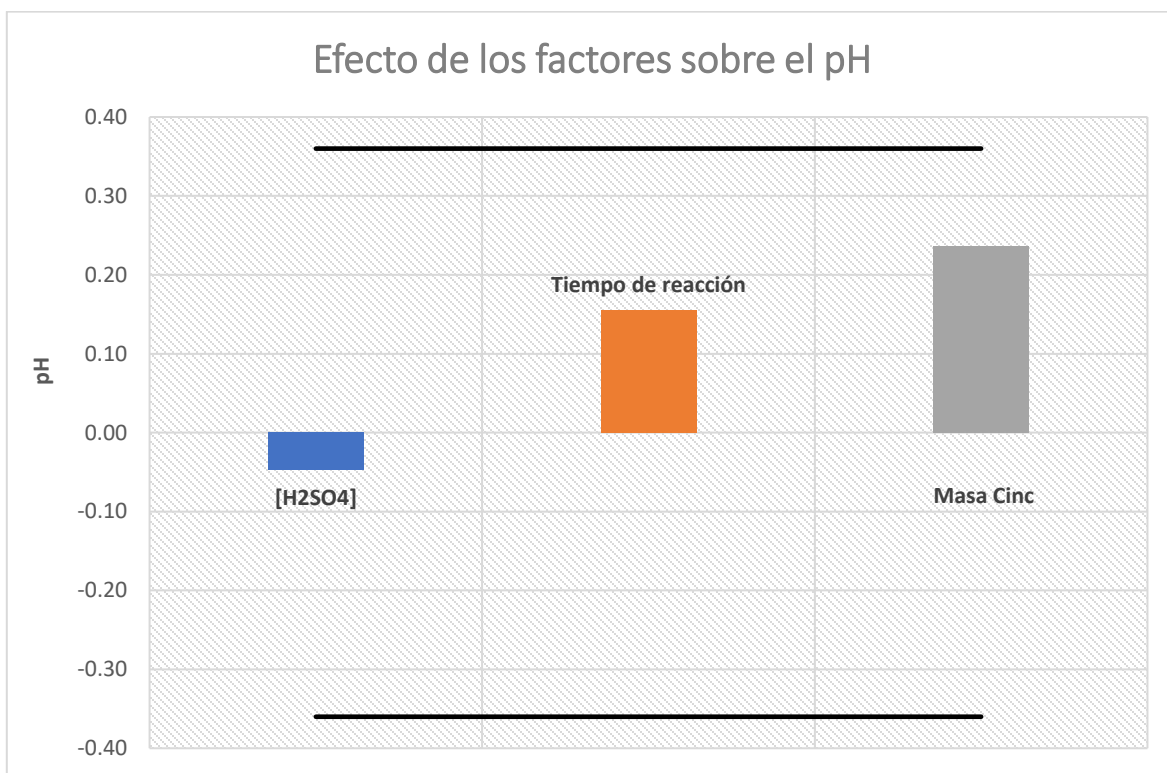


Figura 41. Efecto de los Factores (concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre el pH.

De acuerdo a la figura 38 el efecto de los factores no es significativo en el cambio del pH, pero es posible apreciar que el ácido tiene un efecto pequeño en la disminución de este, mientras que el avance del tiempo de reacción y en mayor medida el cinc, tienden a favorecer el aumento del pH.

### 8.2.2.2. Comportamiento de la Conductividad Eléctrica con respecto a los Factores Experimentales.

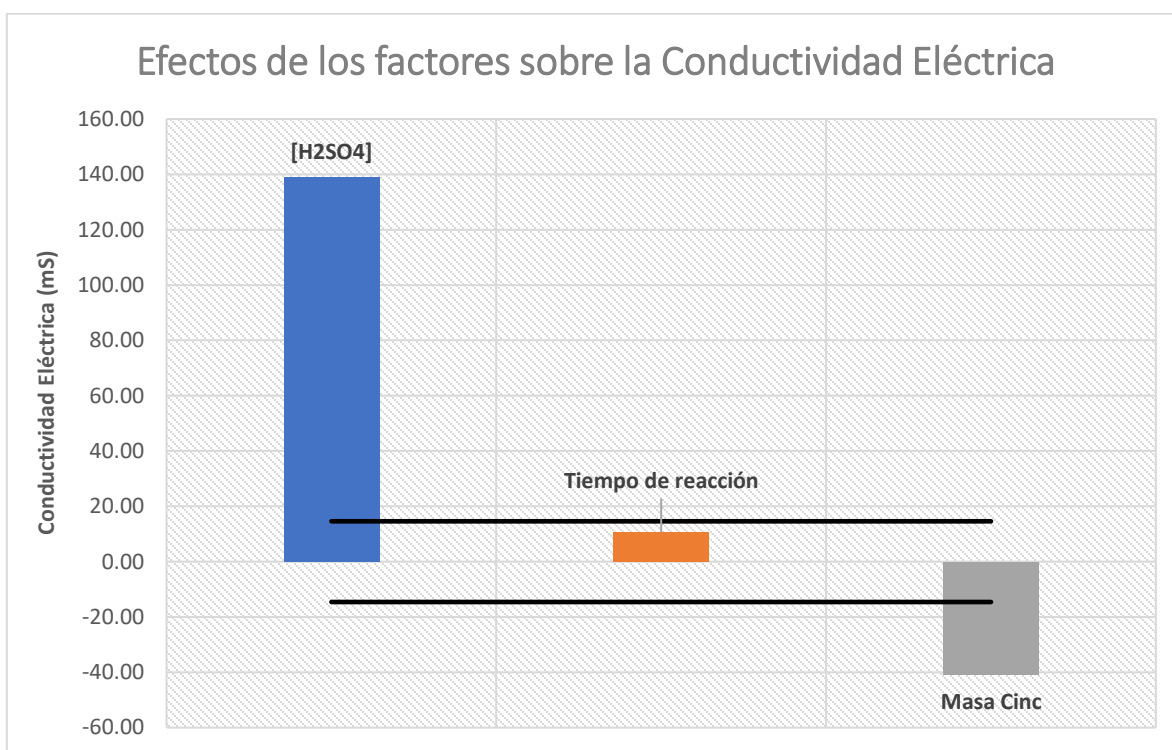


Figura 42. Efecto de los Factores (concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre la Conductividad Eléctrica.

En la figura 39 se muestra que los factores como son el ácido sulfúrico y el cinc tienen un efecto significativo en el aumento o disminución de la conducción eléctrica de la disolución lixiviante, mostrándose una gran influencia del aumento de la concentración de ácido sulfúrico en el aumento de la conductividad eléctrica, ya que al aumentar su concentración hay una mayor cantidad de iones  $H^+$  provenientes del ácido, por el contrario, el cinc disminuye en menor medida con respecto al ácido la conductividad eléctrica de la disolución.

### 8.2.2.3. Comportamiento del Potencial con respecto a los Factores Experimentales.

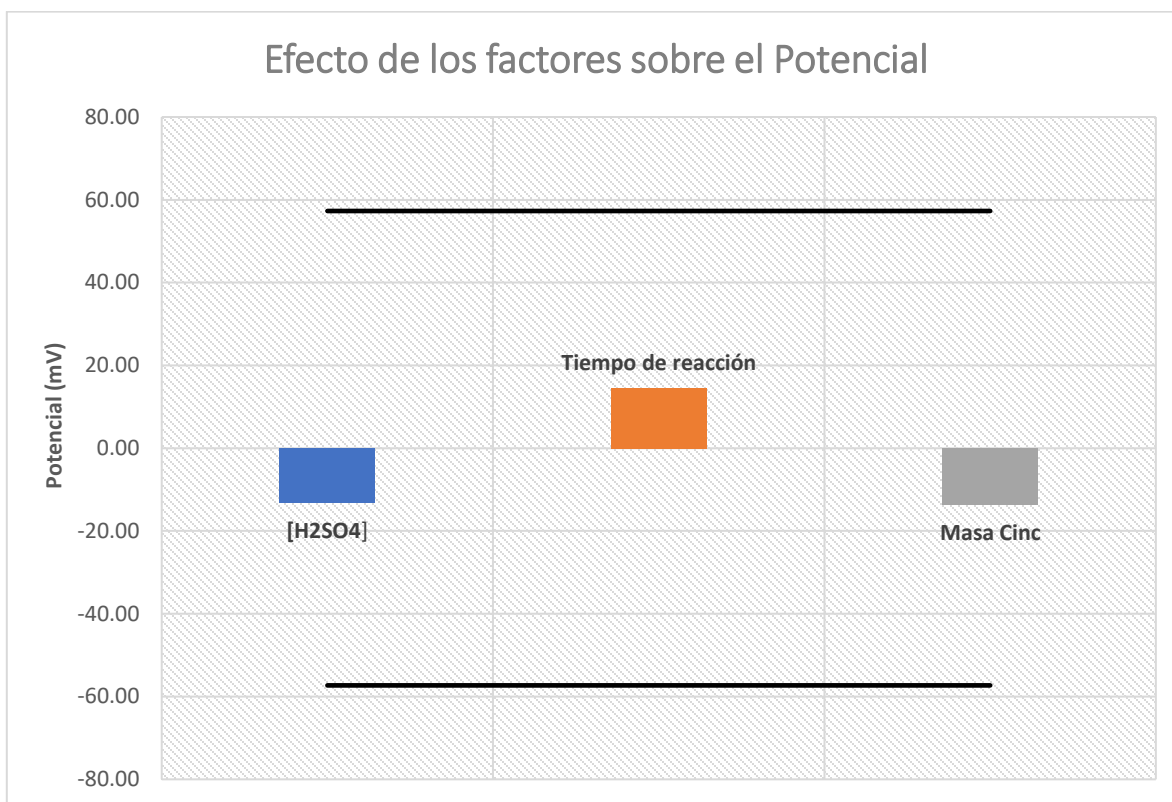


Figura 43. Efecto de los Factores ((concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre el Potencial.

En la figura 40 se observan los efectos de los factores sobre el potencial, donde nuevamente, los tres factores no tienen una influencia significativa en el potencial de la disolución. Es posible apreciar que un aumento de la concentración de ácido sulfúrico y del cinc contribuyen a disminuir el potencial de la disolución de lixiviación, ayudando a que la disolución lixivante tenga un carácter o comportamiento reductor, lo cual es positivo, ya que se busca alcanzar un potencial que favorezca la presencia de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  como lo muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Hierro - Hidrógeno - Oxígeno. (ver página 89).



#### 8.2.2.4. Comportamiento de la Concentración del Hierro con respecto a los Factores Experimentales.

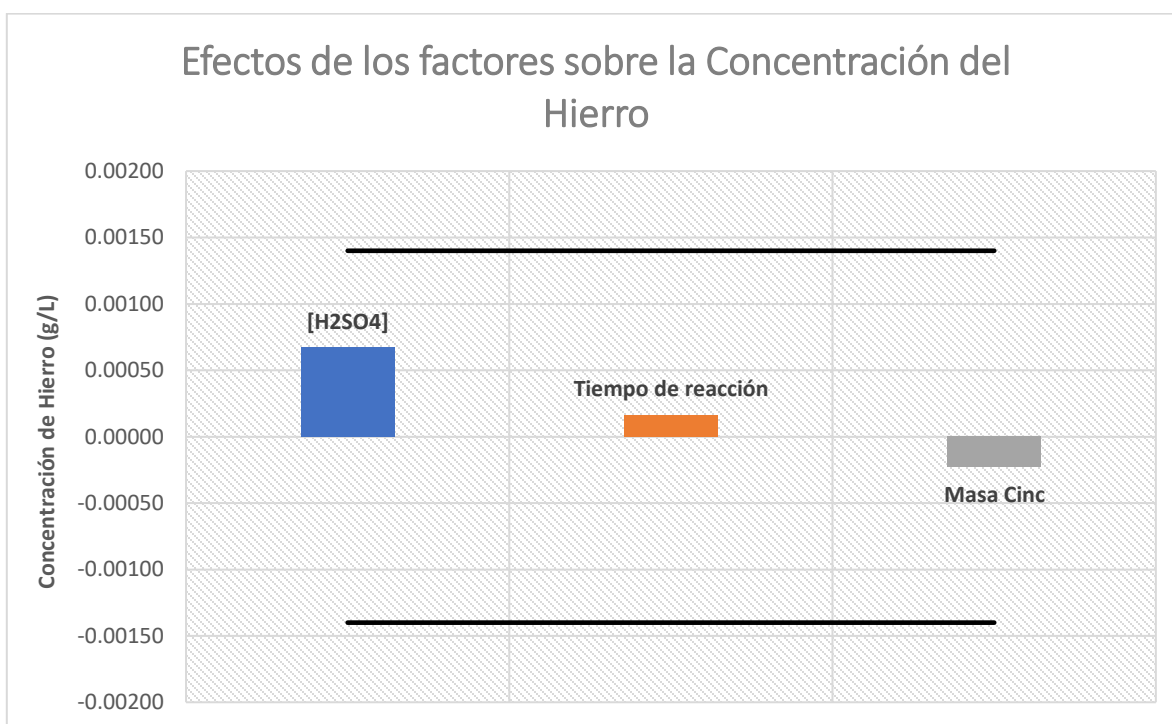


Figura 44. Efecto de los Factores (concentración de ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de Zn) sobre la Concentración del Hierro.

De acuerdo a lo que indica la figura 41, el efecto que tienen los tres factores, concentración de ácido sulfúrico, el tiempo de reacción y la masa adicionada de cinc, es muy poco o no es significativo para aumentar la concentración del hierro disuelto en gran medida en la disolución, ya que el efecto de los tres factores se encuentra dentro del intervalo de insignificancia, lo cual es un resultado inesperado y desalentador.

Es posible observar que a pesar de que el efecto de los factores no es significativo, el aumento de la concentración del ácido sulfúrico y en menor medida un aumento del tiempo de reacción, tienen un efecto positivo en el incremento de la concentración del hierro disuelto en la disolución, además sorprendentemente de acuerdo a lo mostrado en el gráfico, un aumento de la cantidad de cinc en la disolución lixiviante tendría un efecto pequeño pero negativo en el aumento de la concentración del hierro disuelto.

En general se puede notar que los factores propuestos (ácido sulfúrico, tiempo de reacción y masa de cinc) no tuvieron efectos significativos en el aumento significativo de la concentración del hierro disuelto en la disolución de lixiviación, debido posiblemente a los siguientes puntos:

- Errores experimentales.
- Elección de factores que no ayudan a dicho proceso.
- Posible combinación de efectos entre los diferentes elementos químicos presentes en la Barita, reaccionando posiblemente con otros elementos químicos, entorpeciendo o quedando en segundo plano su efecto reductivo para mejorar la disolución del hierro presente en el mineral.

Al final, la hipótesis propuesta se cumplió parcialmente ya que la eficiencia del proceso dependió en gran medida de la concentración del agente lixivante ( $H_2SO_4$ ), siendo una alta concentración la más eficiente, así como el tiempo de reacción del proceso donde un tiempo alto de 120 minutos mostro los mejores resultados de concentración de hierro disuelto. Por otro lado, la eficiencia del proceso no se vio mejorada significativamente por la adición de cinc y parece que entre mayor cantidad de cinc se favorece en menor medida la disolución del hierro.

## **9-Conclusiones.**

De acuerdo a los datos resultantes de las lixivaciones cinéticas, la lixiviación que mejor comportamiento presentó con respecto al aumento de la disolución del hierro, manteniéndose constantes a la agitación (400 rpm), temperatura de reacción (54 °C) y exceso de cinc estequiométrico (1.5) fue en un tiempo de reacción de 120 minutos y una concentración de  $H_2SO_4$  de 100 g/L.

Los tres factores estudiados en el diseño experimental factorial (concentración de  $H_2SO_4$ , tiempo de reacción y masa estequiométrica de cinc), según los datos obtenidos, no tuvieron una influencia significativa en el aumento significativo de la concentración del hierro disuelto en la disolución de lixiviación. Aunque su influencia no es significativa, la concentración de  $H_2SO_4$  tiene mayor influencia en la disolución del hierro de la barita, seguido de la adición de cinc y finalmente el tiempo de reacción.

Se encontró que una concentración alta de  $H_2SO_4$  ayuda a mejorar la disolución del hierro de la barita y en menor medida un exceso de cinc estequiométrico.

Los factores, concentración de  $H_2SO_4$  y masa de cinc, tuvieron una fuerte influencia en el aumento y disminución de la conductividad eléctrica de la disolución de lixiviación.

El uso de una alta concentración de  $H_2SO_4$  y un ligero exceso de cinc puede ayudar al proceso del blanqueamiento del mineral de Barita.

## 10.-Bibliografía.

[1] – Perfil de Mercado de la Barita – Dirección General de Desarrollo Minero – Secretaría de Economía de México – Diciembre 2018.

[2] – Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2018 – Servicio Geológico Mexicano – Edición 2019.

[3] – "¿Qué es la barita? La explotación de la canadiense Blackfire en Chiapas" - Castro Soto, Gustavo – EcoPortal - Buenos Aires, Argentina, 12 de octubre de 2009.

[4] – Ingeniería Química – Operaciones Básicas - J.M.Coulson , J.F.Richardson – Tomo II – Editorial Reverte , S.A. –

[5] – Hidrometalurgia y Electrometalurgia – German Cáceres Arenas - Universidad de Atacama – 2007. - <https://es.slideshare.net/JoseMiguelAliaga/hidrometalurgia-14225553>

[6] – Minería Química – Instituto Tecnológico Geominero de España.

[7] – Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones - Esteban M.Dominic M.

[8] – Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias – Christie J.Geankoplis – 3° edición – Editorial Compañía Editorial S.A de C.V (CECSA).

[9] – Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales – William D.Callister Jr. – Editorial Reverte S.A de C.V.

[10] – Production of White Barite from Barite Concentrates of Shaking Tables by Bleaching Process after Magnetic Methods – Vedat Deniz, Taki Guler - Department of Polymer Engineering, Hitit University, Corum, Turkey - Department of Mining Engineering, Mugla Sitki Kocman University, Mugla, Turkey.

[11] – Alkaline leaching of iron and steelmaking dust – Anna Stefanova , Jari Aromaa – Aalto University - School of Chemical Technology - Department of Materials Science and Engineering - Corrosion and Hydrometallurgy.

[12] - Design and Analysis of Industrial Experiments – Thomas D.Murphy Jr. – Bound Brook , N.J.

[13] – Química Inorgánica Descriptiva – Geoff Rayner-Canham – Segunda edición – Prentice Hall.

[14] - <https://es.wikipedia.org/wiki/Zinc>

[15] – Química – Kenneth W.Whitten – Raymond E.Davis – M.Larry Peck – George G.Stanley – Décima edición – CENGAGE Learning.

[16] – Fundamentos de Química Analítica - Teoría y Ejercicios – Ma.del Pilar Cañizares Macias – Georgina A.Duarte Lisci – Segunda edición – Departamento de Química Analítica – Facultad de Química - UNAM.

[17] – The Effect of Barite Rate on some Physical and Mechanical Properties of Concrete – S.Kilincarslan – I.Akkurt – C.Basyigit – Syleyman Demirel University – Teknik Egt.Fak.Yapi Egt.Bol. – Isparta Turkey.

[18] – Complex Sulphide Barite Ore Leaching in Ferric Chloride Solution – Miroslav Sokic – Vladislav Matkovic – Branislav Markovic – Vaso Manojlovic – Nada Strbac – Dragana Zivkovic – Zeljko Kamberovic – Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials , Serbia – Technical Faculty University of Belgrade , Serbia – Faculty of Technology and Metallurgy University of Belgrade , Serbia.

[19] – Kinetics of Barite Reduction from Refractory Barite Sulphide Ore – Miraslav Sokic – Vladislav Matkovic – Jovica Stojanovic – Branislav Markovic – Vaso Manojlovic - Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials , Serbia

[20] – Progress of Purification and Application of Barite – Huang Teng – Lei Shaomin – Wang Enwen – Bao Guangming – School of Resources and Environmental Engineering – Wuhan University of Technology.

## 11-Anexos.

### Apéndice I.

**Cálculo de la preparación de las concentraciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) como agente de lixiviación.**

$$\text{pureza}_{H_2SO_4} = 98 \%$$

$$\rho_{H_2SO_4} = 1.84 \text{ g/ml}$$

*Cálculo de 1 L de disolución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.1 M o 10 g/L.*

$$(1 \text{ L dis } 0.1 \text{ M } H_2SO_4 \text{ QP}) \left( \frac{10 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QP}}{1 \text{ L dis } 0.1 \text{ M } H_2SO_4 \text{ QP}} \right) \left( \frac{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QI}}{98 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QP}} \right) \left( \frac{1 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ QI } 98 \%}{1.84 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QI}} \right) =$$

5.55 ml  $H_2SO_4$  QI 98 %. (1)

*Cálculo de 1 L de disolución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0.56 M o 55 g/L.*

$$(1 \text{ L dis } 0.1 \text{ M } H_2SO_4 \text{ QP}) \left( \frac{55 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QP}}{1 \text{ L dis } 0.1 \text{ M } H_2SO_4 \text{ QP}} \right) \left( \frac{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QI}}{98 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QP}} \right) \left( \frac{1 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ QI } 98 \%}{1.84 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QI}} \right) =$$

30.50 ml  $H_2SO_4$  QI 98 %. (2)

*Cálculo de 1 L de disolución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1 M o 100 g/L.*

$$(1 \text{ L dis } 0.1 \text{ M } H_2SO_4 \text{ QP}) \left( \frac{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QP}}{1 \text{ L dis } 0.1 \text{ M } H_2SO_4 \text{ QP}} \right) \left( \frac{100 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QI}}{98 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QP}} \right) \left( \frac{1 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ QI } 98 \%}{1.84 \text{ g } H_2SO_4 \text{ QI}} \right) =$$

55.46 ml  $H_2SO_4$  QI 98 %. (3)

## Apéndice II.

**Cálculo de la preparación de la concentración de ácido clorhídrico (HCl) de pH = 2 para mantener al hierro disuelto en la alícuota proveniente de la disolución lixivante para su análisis por espectroscopia de absorción atómica.**

$$\text{pureza}_{\text{HCl}} = [36.5 \% - 38 \%]$$

$$\rho_{\text{HCl}} = 1.19 \text{ g/ml}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{Acido}]$$

$$[\text{Acido}] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ M} = 0.01 \text{ M}$$

$$\text{pureza}_{\text{HCl}} = \frac{36.5 + 38}{2} = 37.25 \%$$

$$\begin{aligned} & (1 \text{ L dis } 0.01 \text{ M HCl QP}) \left( \frac{0.01 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L dis } 0.01 \text{ M HCl QP}} \right) \left( \frac{36.45 \text{ g HCl QP}}{1 \text{ mol HCl QP}} \right) \left( \frac{100 \text{ g HCl QI}}{37.25 \text{ g HCl QP}} \right) \left( \frac{1 \text{ ml HCl QI } 38 \%}{1.19 \text{ g HCl QI}} \right) \\ & = 0.82 \text{ ml HCl QI } [36.5 \% - 38 \%] \quad (4). \end{aligned}$$

### Apéndice III.

#### Cálculo de la determinación de la cantidad de cinc a adicionar en las pruebas experimentales de lixiviación.

Para realizar esta determinación se establece que el hierro presente en la disolución de lixiviación será en forma de Goethita (FeOOH) el cual tiene un 0.8 % de contenido de hierro. De esta manera se calculó el cinc adicionado con respecto a la reacción química presentada.



$$\begin{aligned} (40 \text{ g muestra}) & \left( \frac{0.8 \text{ g Fe}}{100 \text{ g muestra}} \right) \left( \frac{1 \text{ gmol FeOOH}}{55.84 \text{ g Fe}} \right) \left( \frac{1 \text{ gmol Zn}}{2 \text{ gmol FeOOH}} \right) \left( \frac{65.38 \text{ g Zn}}{1 \text{ gmol Zn}} \right) \left( \frac{100 \text{ g Polvo Zn}}{97.5 \text{ g Zn}} \right) \\ & = 0.19 \text{ g Zn}^{\circ} \quad (5). \end{aligned}$$

Durante la experimentación se usó el cinc en diferentes cantidades estequiométricas como lo indica la tabla siguiente:

Tabla 36. Niveles de Adición de Cinc.

Niveles de adición de Cinc		
Fracción química estequiométrica	% en exceso	Masa de Zn adicionada (g)
0.5	- 50	0.09
1	0	0.19
1.5	50	0.28
2	100	0.37



## Apéndice IV.

### Determinación de la alícuota de muestra para el análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica.

Para el análisis de la cantidad de hierro disuelto en las muestras experimentales se utilizará la técnica de espectroscopia de absorción atómica, la cual tiene un rango de concentración de detección para el hierro [5 ppm – 20 ppm]. Por lo que se procedió a calcular la cantidad de hierro disuelto en los 500 ml de la disolución de lixiviación considerando que la reacción química 3 se llevó a cabo al 100 %.

$$\left(\frac{40 \text{ g muestra}}{0.5 \text{ L}}\right) \left(\frac{0.8 \text{ g Fe}}{100 \text{ g muestra}}\right) \left(\frac{1 \text{ mg Fe}}{1 \times 10^{-3} \text{ g Fe}}\right) = 640 \text{ ppm Fe disuelto}$$

Esta concentración de hierro disuelto supera el rango de detección del hierro por la técnica de espectroscopia de absorción atómica por lo cual se calculó la cantidad de disolución de la alícuota que deberá tomarse de la disolución lixivante para que en las muestras de análisis para la espectroscopia de absorción atómica no supere la concentración de 20 ppm de hierro disuelto.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_{\text{Reactor}} V_{\text{Alícuota}} = C_{\text{AA}} V_{\text{Aforo}}$$

$C_{\text{AA}}$  = Concentración para la Espectroscopia de Absorción Atómica

$$V_{\text{Alícuota}} = \frac{C_{\text{AA}} V_{\text{Aforo}}}{C_{\text{Reactor}}} = \frac{(20 \text{ ppm Fe})(50 \text{ ml})}{640 \text{ ppm Fe}} = 1.56 \text{ ml alícuota}$$

También se consideró que en el tiempo 0 deberá existir al menos 5 ppm de hierro disuelto en la disolución de lixiviación por lo que se procedió a adicionar hierro a esta concentración en forma de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  en polvo. Por lo que se determinó que la concentración de hierro disuelto que deberá tener la disolución en el reactor de lixiviación en el tiempo 0, así como la masa de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a adicionar con el siguiente procedimiento.

$$C_{\text{Reactor}} = \frac{C_{\text{AA}} V_{\text{Aforo}}}{V_{\text{Alícuota}}} = \frac{(5 \text{ ppm Fe})(50 \text{ ml})}{1.56 \text{ ml}} = 160.25 \text{ ppm Fe}$$

pureza  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  en polvo = 73 % peso

$$\left(\frac{160.25 \text{ ppm Fe}}{1 \text{ L}}\right) \left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ g Fe QP}}{1 \text{ mg Fe QP}}\right) \left(\frac{399.7 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ QP}}{117.7 \text{ g Fe QP}}\right) \left(\frac{100 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ QI}}{73 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ QP}}\right) (0.5 \text{ L})$$
$$= 0.39 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ QI} \quad (6)$$

QP = Químicamente puro , QI = Químicamente impuro

Debido a la adición de hierro para el tiempo 0 la concentración de hierro aumentara en la disolución de lixiviación por lo cual se ajustó el volumen de la alícuota a tomar para las muestras para su análisis en la espectroscopia de absorción atómica y su posterior aforo en 50 ml de ácido clorhídrico de pH = 2.

$$V_{\text{Alícuota}} \frac{C_{\text{AA}} V_{\text{Aforo}}}{C_{\text{Reactor}}} = \frac{(20 \text{ ppm Fe})(50 \text{ ml})}{160.25 \text{ ppm Fe} + 640 \text{ ppm Fe}} = 1.25 \text{ ml alícuota} \quad (7)$$

Apéndice V.

Tabla 31. Arreglo y Ejecución del Diseño Factorial Experimental.

Nivel	Temperatura 56 °C	Agitación 400 RPM	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
			Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	Tiempo de reacción (min)	Masa Cinc (g)
-	N° Experimento	Orden de ejecución del experimento	10	30	0.09
PC			55	60	0.19
+			100	90	0.37
	1	8	-	+	-
	2	11	-	+	PC
	3	3	-	-	+
	4	5	-	+	+
	5	13	+	+	-
	6	14	+	+	+
	7	1	+	-	PC
	8	7	+	+	PC
	PC1	4	PC	+	-
	PC2	2	PC	+	PC
	PC3	10	PC	+	+
	R1	12	-	-	+
	R2	9	-	+	+
	R3	6	+	-	PC
	R4	15	+	+	PC
	R5	16	+	+	-
	R6	17	+	-	PC
	R7	18	+	+	PC

PC = Punto Central.

R = Experimento con replica

## **Apéndice VI.**

### **Determinación de la desviación y varianza ponderada.**

Se realizó la determinación de la varianza y desviación de corridas experimentales que representan replicas y cuentan con puntos centrales, para de esta manera obtener una varianza y desviación ponderada, para determinar el nivel de significancia en cada variable de respuesta (concentración de hierro, pH, conductividad eléctrica y potencial).

En los apartados de pH, conductividad eléctrica y potencial se realizaron tres replicas adicionales (R5, R6 y R7) debido a que el valor de pH presentaba diferencias entre el experimento raíz y su réplica, por lo cual se realizó una segunda réplica de estas corridas experimentales.

Sin embargo, para estas replicas no se contó con valores de concentración de hierro disuelto en la disolución de lixiviación, por lo que estas no se tomaron en cuenta en el apartado de concentración de hierro.

De esta forma se obtuvo la siguiente tabla:

Tabla 37. Nivel de insignificancia, desviación y varianza ponderadas de los resultados experimentales.

	N° corrida		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	$\bar{X}$	s	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> ponderada	s ponderada	v	Nivel de insignificancia
Concentración Fe (g/L)	8	R4	0.00479	0.00398	0.0044	0.0006	3.3x10 <sup>-7</sup>				
	7	R3	0.00411	0.0042	0.0042	0.0001	4x10 <sup>-9</sup>				
	3	R1	0.00369	0.00494	0.0043	0.0009	7.8x10 <sup>-7</sup>				
	4	R2	0.00379	0.00525	0.0045	0.0010	1.07x10 <sup>-6</sup>	5.4x10 <sup>-7</sup>	7.4x10 <sup>-4</sup>	4	0.0014
pH	8	R4	0.22	0.81	0.52	0.42	0.17				
	7	R3	0.22	0.63	0.43	0.29	0.08				
	R7	R4	0.69	0.81	0.75	0.08	0.01				
	R6	R3	0.6	0.63	0.62	0.02	0.00				
	3	R1	0.81	1.02	0.92	0.15	0.02				
	4	R2	0.82	1.17	1.00	0.25	0.06	0.064	0.25	6	0.36
Conductividad (mS)	8	R4	197.3	179.1	188.20	12.87	165.62				
	7	R3	188.6	173.3	180.95	10.82	117.05				
	R7	R4	175.4	179.1	177.25	2.62	6.84				
	R6	R3	177.3	173.3	175.3	2.83	8				
	3	R1	45.2	29.4	37.30	11.17	124.82				
	4	R2	46.4	43.4	44.90	2.12	4.50	106.7	10.33	6	14.59
Potencial (mV)	8	R4	382	328	355.00	38.18	1458.00				
	7	R3	385	326	355.50	41.72	1740.50				
	R7	R4	332	328	330.00	2.83	8.00				
	R6	R3	326	326	326.00	0.00	0.00				
	3	R1	345	290	317.50	38.89	1512.50				
	4	R2	343	282	312.50	43.13	1860.50	1644.88	40.56	6	57.3

A continuación, se muestra un ejemplo del cálculo de los datos presentados en la tabla anterior.

**X = variable de respuesta** ,  **$\bar{X}$  = promedio de las variables de respuesta**

$$\bar{X} = \frac{0.00479 + 0.00398}{2} = 0.0044$$

**s = desviación estandar** , **r = corrida experiemntal**

$$s = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - \bar{Y})^2}{(r - 1)}}$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.00479 - 0.0044)^2 + (0.00398 - 0.0044)^2}{(2 - 1)}} = 0.0006$$

**$s^2$  = varianza**

$$s^2 = 0.0006^2 = 3.3 \times 10^{-7}$$

$$s^2 \text{ ponderada} = \frac{\sum(r - 1)s^2}{\sum(r - 1)}$$

$$s^2 \text{ ponderada} = \frac{(2 - 1)(3.3 \times 10^{-7}) + (2 - 1)(4 \times 10^{-9}) + (2 - 1)(7.8 \times 10^{-7}) + (2 - 1)(1.07 \times 10^{-6})}{(2 - 1) + (2 - 1) + (2 - 1) + (2 - 1)} = 5.4 \times 10^{-7}$$

$$s \text{ ponderada} = \sqrt{s^2 \text{ ponderada}}$$

$$s \text{ ponderada} = \sqrt{5.4 \times 10^{-7}} = 7.4 \times 10^{-4}$$

**v = grados de libertad**

$$v = \sum (r_i - 1)$$

$$v = (2 - 1) + (2 - 1) + (2 - 1) + (2 - 1) = 4$$

para la concentración de hierro

$$v = 6$$

para la conductividad eléctrica, potencial y pH

Se obtiene una t de student considerando un 95 % de confianza y los grados de libertad obtenidos de las corridas que involucran replicas y puntos centrales. Este valor fue consultado de la Tabla 11 de la fuente bibliográfica [12], o se puede consultar una tabla estadística de la distribución de t student.

$$t_{95\%} = 2.776$$

para la concentración de hierro

$$t_{95\%} = 2.447$$

para la conductividad eléctrica, potencial y pH

## Apéndice VII.

Cálculo del Nivel de Insignificancia.

$$\text{Nivel de insignificancia} = \frac{ts}{\sqrt{\frac{N}{4}}}$$

**t = t de student** , **s = s ponderada** , **N = numero de corridas factoriales**

$$\text{Nivel de insignificancia} = \frac{(2.776)(7.4 \times 10^{-4})}{\sqrt{\frac{8}{4}}} = 0.0014$$



## Apéndice VIII.

### Determinación de los Efectos Principales de los Factores y su Intervalo de Insignificancia.

Tabla 35. Efectos de los factores y niveles de significancia.

Significancia		Concentración H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tiempo de reacción (min)	Masa Cinc (g)
Concentración de Fe (g/L)	Suma (+)	0.01909	0.01798	0.01273
	Suma (-)	0.01639	0.01732	0.01342
	Diferencia	0.0027	0.00066	- 0.00069
	Efecto del Factor	0.00068	0.00017	- 0.00023
	Nivel de Significancia	0.0014	0.0014	0.0014
	Intervalo de Confianza	0.00068 ± 0.0014 [-0.0072 – 0.00208]	0.00017 ± 0.0014 [-0.00123 – 0.00157]	- 0.00023 ± 0.0014 [-0.00163 – 0.00117]
pH	Suma (+)	3.05	3.08	2.56
	Suma (-)	3.24	2.46	1.85
	Diferencia	- 0.19	0.62	0.71
	Efecto del Factor	- 0.05	0.16	0.24
	Nivel de Significancia	0.36	0.36	0.36
	Intervalo de Confianza	- 0.05 ± 0.36 [-0.41 – 0.31]	0.16 ± 0.36 [-0.2 – 0.52]	0.24 ± 0.36 [-0.12 – 0.6]
Conductividad Eléctrica (mS)	Suma (+)	734.1	467.6	290.2
	Suma (-)	178.5	425.2	412.6
	Diferencia	555.6	42.4	-122.4
	Efecto del Factor	138.9	10.6	- 40.8
	Nivel de Significancia	14.59	14.59	14.59
	Intervalo de Confianza	138.9 ± 14.59 [124.31 – 153.49]	10.6 ± 14.59 [-3.99 – 25.19]	- 40.8 ± 14.59 [-55.39 – 26.21]
Potencial (mV)	Suma (+)	1302	1345	1008
	Suma (-)	1355	1287	1049
	Diferencia	- 53	58	- 41
	Efecto del Factor	-13.25	14.5	- 13.67
	Nivel de Significancia	57.3	57.3	57.3
	Nivel de Significancia	- 13.25 ± 57.3 [-70.55 – 44.05]	14.5 ± 57.3 [-42.8 – 71.8]	- 13.67 ± 57.3 [-70.97 – 43.63]

**Suma (+) = Suma de todos los valores de nivel alto (+)**

$$\text{Suma (+)} = 0.00494 + 0.00525 + 0.00411 + 0.00479 = 0.01909$$

**Suma (-) = Suma de todos los valores de nivel bajo (-)**

$$\text{Suma (-)} = 0.004 + 0.00491 + 0.00369 + 0.00379 = 0.01639$$

**Diferencia = Suma(+) - Suma(-)**

$$\text{Diferencia} = 0.01909 - 0.01639 = 0.0027$$

$$\text{Efecto principal } X_i = \frac{\sum(\text{respuestas del nivel alto } X_i) - \sum(\text{respuestas del nivel bajo } X_i)}{(\text{mitad del numero de corridas factoriales})}$$

$$\text{Efecto principal} = \frac{0.0027}{\left(\frac{8}{2}\right)} = 0.00068$$

$$\text{Intervalo de Insignificancia} = (\text{Estimacion del efecto principal}) \pm \frac{ts}{\sqrt{\frac{N}{4}}}$$

$$\text{Intervalo de Insignificancia} = 0.00068 \pm 0.0014$$