

**UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA**

---

**INCORPORADA A LA U. N. A. M.**

**ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**

**REVISION DE LOS METODOS DE  
ANALISIS PARA FLUORITA**

**TESIS PARA OPTAR POR EL TITULO DE**

**QUIMICO**

**YOLANDA MA. DOLORES JIMENEZ GAMA**

**MEXICO, D. F.**

**1 9 6 5**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA**

---

**INCORPORADA A LA U.N.A.M.**

**ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**

**REVISION DE LOS METODOS DE  
ANALISIS PARA FLUORITA**

**TESIS PROFESIONAL**

**YOLANDA MA. DOLORES JIMENEZ GAMA**

**MEXICO, D. F.**

**1 9 6 5**



*Deseo expresar mi agradecimiento al Ingeniero Alberto Obregón  
por su valiosa cooperación a la realización de este trabajo.*

*Asimismo deseo agradecer al Ingeniero Guillermo P. Salas el  
haberme permitido efectuar mi tesis en el Instituto de Geología.*

## INDICE

Indice .....	I
Introducción .....	IV

### CAPITULO I

#### GENERALIDADES

Historia .....	1
Composición .....	2
Propiedades .....	2
Estado Natural .....	3
Yacimientos Mundiales .....	5
Yacimientos de Fluorita en México .....	5
Explotación .....	6
Beneficio .....	6
Usos y Grados .....	9

### CAPITULO II

#### REVISION DE LOS METODOS EXISTENTES PARA ANALISIS DE FLUORITA

Berzelius .....	15
Bidtel .....	17
Lundell y Hoffman .....	19
Odo y Schronk .....	23



Tabla 1.2 - Exportaciones de fluoritas .....	14
Tabla 2.1 - Determinación de sílice .....	25
Tabla 2.2 - Determinación de fluoruro de calcio .....	26
Tabla 3.1 - Determinación de carbonatos .....	36
Tabla 3.2 - Cantidad de ácido bórico utilizada para inactivar el flúor.....	37
Tabla 3.3 - Carbonato de calcio .....	38
Tabla 3.4 - Sílice .....	38
Tabla 3.5 - Hierro, aluminio y titanio .....	39
Tabla 3.6 - Magnesio .....	39
Tabla 3.7 - Yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) .....	40
Tabla 3.8 - Determinación de fluoruro de calcio .....	40
Tabla 3.9 - Tabla comparativa de los resultados obtenidos....	41



Tabla 1.2 - Exportaciones de fluoritas .....	14
Tabla 2.1 - Determinación de sílice .....	25
Tabla 2.2 - Determinación de fluoruro de calcio .....	26
Tabla 3.1 - Determinación de carbonatos .....	36
Tabla 3.2 - Cantidad de ácido bórico utilizada para inactivar el flúor.....	37
Tabla 3.3 - Carbonato de calcio .....	38
Tabla 3.4 - Sílice .....	38
Tabla 3.5 - Hierro, aluminio y titanio .....	39
Tabla 3.6 - Magnesio .....	39
Tabla 3.7 - Yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) .....	40
Tabla 3.8 - Determinación de fluoruro de calcio .....	40
Tabla 3.9 - Tabla comparativa de los resultados obtenidos....	41

## INTRODUCCION

Al aumentar la demanda de los compuestos de flúor y siendo la fluorita la fuente comercial más importante de este elemento ha sido necesario desarrollar un método que permita determinar la cantidad real de los constituyentes de dicho mineral, asimismo considerando que una gran parte de la fluorita se utiliza en la industria metalúrgica como fundente y que por cada unidad por ciento de sílice se necesitan dos y medio de fluoruro de calcio para eliminarla, puede verse que es indispensable la determinación exacta de dichos constituyentes, es por esto que en el presente trabajo se efectuó una revisión cuidadosa de los métodos que se han aplicado para el análisis de la fluorita.

Los principales problemas para efectuar un análisis de este tipo radican primeramente, en el hecho de que al poner la fluorita en solución ácida se forma tetrafluoruro de silicio y gran parte de la sílice se pierde por volatilización; el otro factor que ha limitado los métodos de análisis consiste en el ataque que debido al flúor sufre el material de vidrio.

En general los métodos que existen para el análisis de este mineral son poco prácticos para su aplicación industrial por ser sumamente elaborados. Con la introducción de reactivos y técnicas nuevas ha sido posible efectuar la determinación de algunos constituyentes en forma más exacta y rápida.

En el presente estudio se trató de integrar una marcha que permitiera desarrollar el máximo de determinaciones comerciales, apro-

vechando las diversas ventajas de cada uno de los métodos estudiados -  
parcialmente.

Para poder realizar este trabajo, primeramente se utilizaron  
muestras de fluorita que contenían un 98% de fluoruro de calcio, mues -  
tras que se impurificaron con cantidades conocidas de sílice y poste --  
riormente se emplearon diversas muestras facilitadas por el Instituto -  
de Geología de la U.N.A.M.

## CAPITULO I

La siguiente es una lista de los principales principios de la filosofía de la ciencia, que se han desarrollado a lo largo de la historia de la humanidad. Estos principios han sido objeto de debate y discusión por parte de filósofos, científicos y filósofos de la ciencia.

Los principales principios de la filosofía de la ciencia son:

- 1. El principio de la objetividad: la ciencia debe ser objetiva y libre de prejuicios.
- 2. El principio de la racionalidad: la ciencia debe basarse en la razón y el método científico.
- 3. El principio de la verificabilidad: la ciencia debe ser verificable y susceptible de ser refutada.
- 4. El principio de la simplicidad: la ciencia debe ser simple y elegante.
- 5. El principio de la predictibilidad: la ciencia debe ser capaz de predecir los resultados de los experimentos.

## CAPITULO I

Este capítulo trata sobre los fundamentos de la filosofía de la ciencia. Se discuten los principales principios de la ciencia y se exploran las implicaciones de estos principios para la práctica científica. Se también se discuten algunas de las principales teorías de la filosofía de la ciencia, como el empirismo y el racionalismo.

El capítulo comienza con una introducción a la filosofía de la ciencia y una discusión de los principales problemas de la filosofía de la ciencia. Se discuten los principales principios de la ciencia y se exploran las implicaciones de estos principios para la práctica científica. Se también se discuten algunas de las principales teorías de la filosofía de la ciencia, como el empirismo y el racionalismo.

El capítulo concluye con una discusión de las implicaciones de los principales principios de la filosofía de la ciencia para la práctica científica. Se discuten algunas de las principales teorías de la filosofía de la ciencia, como el empirismo y el racionalismo. Se también se discuten algunas de las principales teorías de la filosofía de la ciencia, como el empirismo y el racionalismo.

## GENERALIDADES

La fluorita o espato flúor, es un mineral compuesto de fluoruro de calcio. Su valor se debe principalmente a su alto contenido de fluor siendo este la fuente comercial más importante de dicho elemento. Su nombre se deriva del latín "fluere" (fundir), debido a sus propiedades como fundente.

HISTORIA.- (6) (7) (8). Este mineral se empleaba desde la época de los griegos y los romanos en la fabricación de copas y lezas ornamentales. Los indios americanos le dieron también una aplicación meramente ornamental, empleando para ésto los cristales de fluorita de más atrayente aspecto. Su utilidad como fundente fué conocida por Agrícola, quien escribió acerca de ella en 1546. Su explotación minera empezó en Nueva Inglaterra, Estados Unidos en el año de 1814. Posteriormente en 1823, se obtuvo una pequeña cantidad industrial de ácido fluorhídrico, a partir de fluorita y ácido sulfúrico, en el sur del Estado de Illinois, Estados Unidos. Las aplicaciones de este mineral no metálico, hasta los años de 1887, fueron hechas en las industrias del vidrio, cerámica, ácido fluorhídrico y, en una mínima parte, en la del acero, pero, a partir del año de 1888 se incrementó grandemente la producción de fluorita al desarrollarse los hornos de reverbero para la manufactura de fierro y acero. Al instalarse en Rosiclare, Illinois en el año de 1929 la primera planta de flotación para separar la fluorita de otros minerales aumentó la producción de concentrados de fluorita, pudiéndose aprovechar minerales de baja ley. Después de ésto su produc

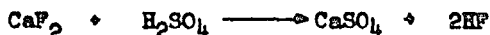
ción y su uso se estimularon grandemente con el crecimiento de la industria del acero, la industria química, con el uso de fluoruros orgánicos tales como el freón, y con el uso de ácido fluorhídrico como catalizador en la fabricación de derivados alquílicos para gasolinas de alto octano.

COMPOSICION.- (1) (8). La fluorita contiene 51.1% de calcio y 48.9% de flúor. Son comunes las inclusiones de líquidos tales como petróleo, agua y otros minerales sólidos tales como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y la marcasita ( $\text{FeS}_2$ ). El espato flúor comercial contiene adheridas y mezcladas impurezas tales como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), algunos sulfuros y óxidos. Comercialmente es usual garantizar una ley de 97% de fluoruro de calcio como mínimo.

PROPIEDADES.- (1) (7). La fluorita se encuentra con frecuencia en cristales grandes y bien formados, algunas veces hasta de diez pulgadas de lado, cristaliza en el sistema isométrico, frecuentemente formando cristales cúbicos y octahedrales o en una combinación de los dos, algunas veces los cristales están unidos en tal forma que las esquinas de los cubos sobresalen a través de las caras del cubo. Tiene un crucero octahedral. Generalmente se encuentra en masas cristalinas, menos frecuentemente en forma granular, y en incrustaciones o agregados globulares con textura fibrosa radial. Fractura planoconvexa. Dureza 4 en la escala de Mohs, lustro vítreo, densidad 3.18, punto de fusión  $1392^\circ\text{C}$ , peso molecular 78.08, en estado cristalino y con luz de sodio tiene un índice de refracción de 1.434, su solubilidad a  $18^\circ\text{C}$  es de 0.0016g por 100g de agua, presenta una gran variedad

de colores, desde poco coloreados a blanco, amarillo, azul verdoso, azul violeta, el rojo es muy raro, algunas veces presenta vetas blancas, los colores generalmente se encuentran arreglados en bandas alternadas paralelas a las fases del cubo, algunas veces muestra una fluorescencia azulada, y cuando se calienta presenta fosforescencia, puede ser transparente, translúcida o ligeramente opaca, los colores se pueden alterar por exposición a los rayos X o luz ultravioleta y por la presión. Tiene una capacidad poco usual para transmitir la luz ultravioleta, baja dispersión y es isotrópica, estas son las propiedades que la hacen valiosa en sistemas ópticos tales como prismas de alta calidad y lentes especiales.

Si se pulveriza y se trata con ácido sulfúrico, el mineral se descompone en ácido fluorhídrico y sulfato de calcio. (Esta es la reacción principal para la producción de ácido fluorhídrico).



Cuando se agrega a escorias de metal les imparte gran fluidez a bajas temperaturas y esto hace que el espato flúor tenga un gran valor en la fabricación del acero y en las fundiciones ferrosas y no-ferrosas. Es poco soluble en ácidos fuertes y frios y muy soluble en soluciones de sales de aluminio formando criolita, ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), no es atacada por soluciones hirvientes de hidróxido de sodio o potasio. En tubo cerrado decrepita y fosforece, da reacción alcalina en un papel-tornasol (7). En mezclas de cerámica provoca centros de cristalización abundantes y se utiliza en la fabricación de vidrios opalinos.

ESTADO NATURAL.- (5). Los depósitos de espato flúor se -

encuentran generalmente en forma de vetas, depositados de soluciones calientes, en rocas ígneas y sedimentarias. También se puede encontrar concreciones silíceas llamadas geodas, en estratos calizos y como constituyente menor en muchos depósitos minerales.

La mayoría de los depósitos comerciales de espato flúor se encuentran en vetas inclinadas, en cuerpos casi horizontales de reemplazamiento o como un depósito de residuos secundarios de la erosión de uno u otro tipo de depósito primario. Algunos depósitos tienen forma de chimenea o tubo. En muchas de las vetas de espato flúor, parece haber habido un reemplazamiento de un mineral anterior, generalmente la calcita, mientras que en otras es substancialmente el único mineral presente. En algunos lugares aparecen brechas o conglomerados de fragmentos de rocas incrustadas por fluorita. En terrenos calizos la impureza de los minerales es generalmente calcita, mientras que en granitos y rocas con cuarzo la sílice es la principal impureza mineral. Los depósitos de reemplazamiento son más comunes en terrenos calizos, donde ciertos lechos se reemplazan preferentemente a lo largo de fracturas estructurales, tales como juntas, fallas o desplazamientos ligeros. Las vetas con un ancho de 2 a 30 pies son muy comunes, las vetas en fracturas y los cuerpos de reemplazamiento constituyen las fuentes principales de abastecimiento.

En el caso de formación en calizas, (8) los vapores ascendentes de depósitos profundos o soluciones calientes que contienen flúor o ácido fluorhídrico atacan las paredes de las rocas calizas formando fluoruro de calcio directamente. En este caso el carbonato de calcio -



es la impureza principal con bajo contenido de sílice.

En el caso de formación en rocas de cuarzo, (8), tales como riolitas y granitos, el exceso de flúor y ácido fluorhídrico reaccionan con la sílice de las paredes, formando inicialmente fluosilicato de calcio, que se descompone en fluoruro de calcio y sílice y se depositan en las paredes de las rocas circundantes. En estas condiciones el espato-flúor tiene un bajo contenido de carbonato de calcio, (frecuentemente - está ausente) mientras que el de sílice es alto.

YACIMIENTOS MUNDIALES.- (8). Existen yacimientos explotables de espato flúor en los Estados Unidos, México, Unión Soviética, -- China, Italia, Alemania Federal, Reino Unido, Francia, España, Alemania Occidental, Canadá, Unión Sudafricana, Inglaterra y Terranova.

YACIMIENTOS DE FLUORITA EN MEXICO.- (2). Antes de 1938, el conocimiento de los depósitos de fluorita en México carecía de importancia, ya que para satisfacer las necesidades de la industria mexicana, - bastaban unos cuantos criaderos del norte. En la actualidad esos yacimientos, así como otros descubiertos hace unos cuantos años, han venido surtiendo de este mineral, no sólo al país, sino que se ha exportado en forma constante y en cantidades mayores (Tabla 1-2). Geográficamente, - la fluorita en la República se encuentra en buen número de localidades - en los Estados de Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Guerrero, Jalisco, México, Puebla, Querétaro, San Luis Potosí y Zacatecas. Muchos lugares donde se ha encontrado fluorita no pasan de ser simple localidades de interés puramente mineralógico, en cambio, -- otros son fuentes de abastecimientos para varias industrias.

El acceso y medios de comunicación a algunos centros productores de fluoritas son fáciles, lo cual ha favorecido el incremento de las operaciones mineras. En algunos casos, como en el distrito minero de Taxco, los depósitos de fluorita sólo distan algunos centenares de metros del camino asfaltado México-Acapulco. En los demás casos las comunicaciones ferrocarrileras y facilidades que ofrecen los caminos para automóvil han hecho posible la explotación en escala considerable.

Se ha estimado que las reservas potenciales de fluorita, son muy importantes y que serán suficientes para mantener el ritmo actual de producción por muchos años y aún para aumentarlo considerablemente. Además de lo que ya se tiene cuantificado, se dispone aún de otros varios yacimientos en donde no se ha hecho ningún trabajo geológico-minero, ignorándose cuál pueda ser su riqueza potencial. De acuerdo con la experiencia de los años recientes es de esperarse que en las zonas calizas de algunas partes de los estados de Guerrero y México, donde con anterioridad no se sospechaba la existencia de fluoritas se sigan descubriendo nuevos criaderos de gran potencialidad y riqueza. Asimismo la producción mexicana de espato flúor ha ido aumentando como se puede apreciar en la tabla 1-1 y la tabla 1-2.

**EXPLOTACION.-** (2) (5) (6). En los yacimientos de espato flúor se han usado casi todos los métodos de la minería, pero casi ha desaparecido la explotación superficial al agotarse los depósitos más accesibles. Hoy se usa casi exclusivamente la explotación subterránea, mediante pozos y túneles.

**BENEFICIO.-** (6) (13). La cada vez más creciente demanda -

en las industrias consumidoras del espato flúor de un producto de más alta calidad, ha obligado al productor a mejorar su técnica metalúrgica.

Los procesos de beneficio de espato flúor han ido evolucionando de acuerdo con las diferentes especificaciones que se han ido requiriendo.

Selección manual.- Durante muchos años el sistema aplicado para la concentración de espato flúor, fué la selección hecha a mano, por medio de la cual se retiraba, tratándose de minerales ricos, todo el material contaminante que pudiera ser notado a simple vista. En el tratamiento de minerales de menor riqueza, generalmente se "pepenaba" la fluorita para formar lotes de mineral "escogido". Esta práctica ha demostrado ser completamente antieconómica debido a la lentitud con que se lleva a cabo; además algunos de los contaminantes más comunes de la fluorita, como la sílice, tienen aspecto físico muy parecidas a las del espato flúor, por lo que es difícil que sean eliminadas completamente con la aplicación de este sistema de selección.

Tinas lavadoras.- Consisten esencialmente de planos inclinados de madera en que parte del material fino contaminante es separado del espato flúor por medio de una corriente de agua, intermitente o continua, obteniéndose un aumento en la calidad del producto final.

El material que puede eliminarse en esta forma tiene como características principales solubilidad y finura.

Proceso de la pesada media.- En 1944 la molienda del espato flúor experimentó un gran avance con la introducción del proceso de la-

pesada media o el proceso de sumergir y flotar (Sink and float), este método se ideó al observar las diferencias de pesos específicos entre la fluorita y sus principales contaminantes, de este modo, todo el material, con densidad igual o mayor a la de la fluorita es separado de los de otra menor.

Flotación.- En 1929 se instaló en Rosiclare, Illinois, una planta de flotación para obtener concentrados de fluorita, este sistema hizo que minerales de baja ley fueran explotables.

En los minerales de espato flúor en los que se encuentren presentes cantidades apreciables algunos de los sulfuros metálicos, éstos pueden ser recuperados por medio de una flotación primaria en que la fluorita se asienta conjuntamente con todas las demás impurezas. La fluorita es recuperada después por medio de reactivos que actúan como activadores y espumantes; otros reactivos llamados depresores, evitarán que el material contamine el concentrado de espato flúor.

El control del consumo de reactivos debe ser observado con una muy especial atención pues hay agentes depresores de impurezas, tales como la cal, barita, etc., que, agregados en exceso, deprimen también la fluorita dando por consecuencia una recuperación metalúrgica inferior. Otros reactivos activantes de la fluorita, si son empleados también en desproporción, determinarán la flotación del material considerado como impureza, obteniéndose un concentrado de menor grado del deseado.

Puede darse el caso también, tratándose de minerales de espato flúor muy ricos, en que la fluorita tenga que ser deprimida y la im-

pureza sea flotada.

La primera planta de flotación mexicana se instaló en 1952, en Zualpan, Méx.

Actualmente las separaciones que más se practican son la de la pesada media y la de flotación.

USOS Y GRADOS.- (6) (8) (13). Las fluoritas se clasifican en tres grandes grupos; de los que se citan algunas de sus aplicaciones industriales.

- a).- Grado metalúrgico.
- b).- Grado ácido.
- c).- Grado cerámico.

GRADO METALURGICO.- Algunas veces llamado grado de grava, - varía en tamaño desde media hasta 5 pulgadas. En este grado se requiere un material granular con un mínimo de finos, se especifica un máximo de 0.3% de azufre y de 60 a 70% de fluoruro de calcio efectivo, estas - proporciones se calculan tomando en cuenta que por cada unidad por ciento de sílice en el espato se requieren dos y media de fluoruro de calcio para fundir. Antiguamente el grado para el espato metalúrgico fué de 85% de fluoruro de calcio y un máximo de 5% de sílice (on el mercado se le conocía como grado 85 y 5).

El grado metalúrgico consume hasta el 50% de la producción - total de espato flúor. El papel que desempeña en los hornos de reverbero y eléctricos se considera como básico ya que, aumentando la fluidez de la escoria, se incrementa la capacidad de producción del horno; a la vez, facilita la separación de ciertas impurezas y ayuda a la desulfura

ción del metal.

Se utiliza también en la fundición de minerales refractarios de oro, plata, cobre, etc. en la producción de aleaciones de acero y de fierro y en algunas otras industrias metalúrgicas de menor importancia.

GRADO CERAMICO.- Las especificaciones comerciales para el es pato flúor grado cerámico son las de un 94 a 97½ de fluoruro de calcio, un máximo de 3½ de sílice, menos del 1½ de carbonato de calcio y con un contenido menor de 0.1½ de óxido férrico. Se especifica este contenido de sílice para evitar la dilución del fluoruro de calcio, mientras que el bajo contenido del carbonato de calcio es necesario para evitar la fragilidad que comunica al producto acabado. El óxido de fierro y algunos otros contaminantes producen ciertas coloraciones indeseables.

El espato flúor de este grado se emplea, principalmente, en las industrias del vidrio, del esmalte y de la cerámica.

Un aumento considerable en el consumo del espato flúor en la industria vidriera vino a manifestarse recientemente al haberse encontrado a este material propiedades opalescentes y colorantes para el vidrio. En la industria del esmalte es básico en la elaboración de acabado para muebles de baño, estufas, refrigeradores, mosaicos, etc., hay algunos esmaltes que contienen hasta un 15½ de espato flúor. En la industria de la cerámica se emplea para darle aspecto vidrioso a las vajillas, ladrillos, etc. En la producción de cementos se utiliza en escala muy reducida.

Los cristales de fluorita muy puros, sin inclusiones, tensiones internas, fracturas ni color, se utilizan en óptica, los cristales-

de color tienen aplicación como material de ornato.

En óptica el uso de un fluoruro sintético está reemplazando al cristal natural en la mayoría de sus aplicaciones.

GRADO ACIDO.- Los requisitos químicos para el espato flúor-grado ácido son en extremo rígidos. Las especificaciones relativas cubren dos grados ácidos de espato flúor: grado ácido fluorhídrico, apropiado para la elaboración de ácido fluorhídrico, y grado criolita,, recomendado para la fabricación de la criolita sintética.

Para el grado ácido fluorhídrico se especifica que debe contener un mínimo de 97% de fluoruro de calcio, un máximo de 1.5% de sílice, de azufre, como sulfuro o azufre libre un máximo de 0.03% y de carbonato de calcio un máximo de 1.25%.

Para el grado criolita se especifica que debe contener un mínimo de 97% de fluoruro de calcio, un máximo de 1.0% de carbonato de -- calcio, un máximo de 1.1% de sílice, un máximo de 0.03% de azufre como sulfuro y/o azufre libre y un máximo de 0.25% de óxidos de fierro.

Fluoritas de este grado se utilizan principalmente en la industria química para la elaboración de los compuestos orgánicos e inorgánicos del flúor, insecticidas, fungicidas, refrigerantes y principalmente, en la fabricación del ácido fluorhídrico como subproducto de esto, se obtiene el sulfato de calcio, que tiene una amplia aplicación en la industria moderna.

Se emplea también en la industria del aluminio para la obtención de níquel, en la refinación de plomo y de cinc, en la extracción de algunos metales raros a partir de sus minerales, en la elaboración -

de carbones para electrodos, en el tratamiento de aguas y en la producción de gasolinas de alto octano.



TABLA 1.1 PRODUCCION MEXICANA DE FLUORITAS

Mes	1963		1960		1959	
	Cantidad Kg.	Valor Moneda Nal.	Cantidad Kg.	Valor Moneda Nal.	Cantidad Kg.	Valor Moneda Nal.
Ene.	26 366 315	5 536 926	31 188 134	6 549 508	21 153 709	4 442 279
Feb.	30 279 631	6 358 723	28 773 929	6 042 525	20 395 555	4 283 066
Marz.	37 106 503	7 792 366	26 713 079	6 217 654	20 557 388	4 317 051
Abr.	35 051 136	7 360 739	28 477 556	5 980 286	22 944 408	4 818 326
May.	48 992 303	10 288 384	27 473 819	6 923 460	26 723 612	5 611 958
Jun.	57 183 843	12 008 607	32 036 801	6 727 728	33 672 469	7 071 219
Sem.	234 979 731	49 345 745	174 663 318	38 441 161	145 447 141	30 543 899
Jul.	44 249 283	9 292 349	31 694 697	6 655 886	31 027 353	13 072 738
Ago.	31 977 062	6 715 183	33 392 961	7 012 522	24 069 297	121 004 576
Sep.	45 113 400	9 473 814	30 665 630	6 439 782	25 193 499	11 206 354
Oct.	58 197 532	12 221 482	38 734 322	8 134 207	13 894 299	120 205 689
Nov.	29 010 048	6 092 110	32 347 897	6 793 058	34 361 171	112 535 743
Dic.	38 091 534	7 999 222	25 446 188	5 343 699	56 748 849	112 590 931
Total Annual	481 618 590	101 139 905	366 945 013	78 820 315	330 741 609	1 338 405 136

TABLA 1.2 EXPORTACIONES DE FLUORITAS

PAIS	1 9 6 0		1 9 6 1		1 9 6 2	
	Kg	Valor Moneda Nacional	Kg	Valor Moneda Nacional	Kg	Valor Moneda Nacional
Bélgica			90	34		
Canadá	63 930 805	13 425 468	43 796 965	7 529 950	86 989 754	16 043 249
Colombia	159 670	33 531				
E.U.A.	283 846 948	59 607 861	363 293 998	102 896 500	379 682 941	109 768 990
Guatemala					100	60
Honduras			307 050	116 125		
India			2 447 285		520 049	
Japón	1 586 829	333 235	4 358 772	888 339		
Países Bajos			244 891	51 891	1 474 845	377 705
Panamá	192 507	40 426				
Perú	256 720	5 394	2			
Uruguay					70 291	14 937

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

## CAPITULO II

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

## REVISION DE LOS METODOS EXISTENTES PARA ANALISIS DE FLUORITA

Al efectuar una revisión de los métodos publicados para análisis de fluorita se encontró que los métodos existentes eran:

Método de Berzelius

Método de Bidtel

Método de Lundell y Hoffman

Método de Ode y Schrenk

METODO DE BERZELIUS (3) (4).- Este es el método más antiguo (1816), en él se determina el flúor, gravimétricamente como fluoruro de calcio. El fluoruro de calcio es muy poco soluble en agua (18 mg/lt a 18°C) y ésta podría ser una forma adecuada para determinarlo pero por su tendencia a formar suspensiones coloidales, presenta muchas dificultades al filtrarse, existiendo además el inconveniente de ser un método muy largo y tedioso con el cual se recupera únicamente de 87-89% de fluoruro de calcio (Tabla 2-2).

Reactivos.- Carbonato sódico potásico, carbonato de amonio, fenolftaleína, ácido nítrico, carbonato sódico 2N, solución de cloruro de calcio al 20%, ácido acético 6N, ácido sulfúrico concentrado, óxido de cinc amoniacal (preparado de la siguiente manera: a una solución de óxido de cinc se le agrega carbonato sódico, se calienta a ebullición, se filtra, y se lava con agua caliente), reactivo de Schaffgottsch (preparado de la siguiente manera: se toma una mezcla de 180 ml de amoníaco concentrado, 800 ml de agua y 900 ml de alcohol absoluto y se satura con carbonato de amonio comercial, se agita la mezcla y después de va -

rias horas se filtra para separar el exceso de carbonatos.) Y solución de carbonato de amonio al 2%.

Procedimiento.- Se funde la muestra en crisol de platino -- con seis a ocho veces su peso de carbonato sódico potásico, mediante ésto, la mayor parte del ácido silícico y todo el flúor se transforman en sales alcalinas solubles y el calcio queda insoluble en forma de carbonato, la mezcla se lleva a fusión tranquila, se deja enfriar, se trata con agua el producto de la fusión, se filtra para separar el residuo insoluble y se lava bien con agua caliente. Para separar el ácido silícico se añaden cuatro gramos de carbonato amónico, se calienta durante algún tiempo a 40°C se deja en reposo toda la noche y se filtra para separar el precipitado, éste se lava con solución de carbonato amónico al - dos por ciento. El líquido filtrado contendrá solamente una pequeña -- cantidad de ácido silícico. Se evapora a sequedad en baño de maría, se diluye con un poco de agua y se agregan algunas gotas de solución de fenilftaleina. El líquido toma un color rosado al poner el indicador y - entonces se pone ácido nítrico suficiente para decolorarlo. Se calienta la solución a ebullición y entonces vuelve a aparecer el color rosado, se enfría, se hace desaparecer otra vez el color rosado con ácido - nítrico y se repite esta operación hasta que por último son suficientes 1-1.5 ml de ácido nítrico 2N para decolorar la solución.

La solución tiene todavía un poco de ácido silícico, que se puede separar precipitando con 2 ml. de óxido de cinc amoniacal, el precipitado se disuelve en reactivo de carbonato amónico de Schaffgottsch, se agrega solución amoniacal de cinc, se calienta a ebullición hasta -

eliminar completamente el amoníaco y se lava el precipitado con agua -- caliente.

A la solución de fluoruro se le agregan dos mililitros de -- solución 2N de carbonato de sodio, se evapora la solución alcalina hasta reducir su volumen a unos 100 ml, a la solución en caliente se añaden -- unos 15 ml de una solución al 20% de cloruro de calcio, se calienta por unos minutos hasta casi ebullición y el precipitado de fluoruro y carbonato cálcico se filtra y se lava con agua caliente. El precipitado se -- seca, se pasa a un crisol de platino y se calcina. Se enfría y se cu -- bre la masa con ácido acético, de este modo el carbonato de calcio se -- transforma en acetato soluble, pero el fluoruro no experimenta varia -- ción. Se evapora a sequedad en baño maría, se humedece el residuo con -- agua y unas gotas de ácido acético 6N. Se filtra para separar el fluo -- ruro de calcio que se lava y se seca. Se pasa el fluoruro de calcio -- a un crisol de platino, el papel filtro se quema y se agregan sus cen -- zas a el crisol, se calcina y se pesa. El precipitado se trata con áci -- do sulfúrico concentrado se evapora para eliminar el ácido, se calcina -- nuevamente y se pesa el contenido y se determina como sulfato de calcio. (Tabla 2-2).

Un gramo de  $\text{CaF}_2$  equivale a 1.774g de  $\text{CaSO}_4$

METODO DE BIDTEL.- (9).- Este es un método que determina la sílice por volatilización. En este método se utiliza óxido de mercurio para oxidar los sulfuros; es relativamente exacto, pero tiene el inconveniente de que los vapores de mercurio son muy tóxicos.

Reactivos.- Óxido de mercurio amarillo, ácido fluorhídrico,

amoníaco, ácido acético al 10%, ácido fluorhídrico, ácido nítrico y una solución de acetato de amonio (preparado de la siguiente manera: se neutralizan 40 ml de ácido acético al 80% con amoníaco y se le agregan 2g de ácido cítrico).

#### METODO DE BIDTEL.

Procedimiento: Determinación de carbonato de calcio.- Se pone 1g de muestra finamente molido, se añaden 10 ml de ácido acético al 10%, se calienta en baño maría durante 1 hora agitando de vez en cuando. Se filtra y se lava el residuo con agua caliente. Se calcina en crisol de platino a la menor temperatura posible y se reporta en peso como carbonato de calcio.

Determinación de sílice.- Se mezcla el residuo con 1g de óxido de mercurio amarillo en crisol de platino con un gramo de óxido de mercurio amarillo, se forma una emulsión en agua y rompiendo todos los grumos que se hayan formado, se evapora la mezcla a sequedad, se calienta hasta que el crisol esté al rojo, se enfría y se pesa. El óxido de mercurio oxida todos los sulfuros presentes. Se agregan 2 ml de ácido fluorhídrico y se evapora a sequedad, se repite el proceso dos veces más, para asegurar la expulsión total del tetrafluoruro de silicio, se agregan unas cuantas gotas más de ácido fluorhídrico, unos pedacitos de papel filtro y unas cuantas gotas de amoníaco para precipitar el hierro, se evapora a sequedad, se calcina, se enfría y se pesa. Se reporta la pérdida en peso como sílice. (Tabla 2-1).

Determinación de fluoruro de calcio.- El residuo se trata con 2 ml de ácido fluorhídrico y 10 ml de ácido nítrico, se tapa y se-

pone en baño maría durante 30 minutos. Se destapa y se evapora a sequedad, se repite la evaporación con ácido fluorhídrico, después se agregan unas gotas de ácido fluorhídrico, y 10 ml de solución de acetato de amonio, se digiere en baño maría por 30 minutos, se filtra, se lava primero con una solución muy diluída de acetato de amonio, y luego con agua-caliente, se calcina y se pesa como fluoruro de calcio. (Tabla 2-2).

METODO DE LUNDELL Y HOFFMAN (3) (10) (15).- En 1929 Lundell y Hoffman realizaron un estudio sobre los métodos de análisis para fluorita y propusieron un método en el cual el fluoruro de calcio se determina en forma de clorofluoruro de plomo ( $PbClF$ ) que se disuelve en ácido nítrico diluído para valorar el cloruro con nitrato de plata. La precipitación del clorofluoruro de plomo se hace en una solución cuyo  $p^H$  esté comprendido entre 3.5 y 5.6, a menor  $p^H$  la solubilidad del precipitado es excesiva, y a mayor  $p^H$  puede existir una coprecipitación del hidróxido de plomo la presencia de aluminio, aunque sólo sea de 0.5 mg. causa resultados bajos, pequeñas cantidades de sílice y sulfatos no perjudican el análisis. La sílice se determina con ácido clorhídrico.- Si se procede con cuidado este método es bastante exacto, el clorofluoruro de plomo es granular y fácil de filtrar aunque tiene el inconveniente de tener una solubilidad en agua relativamente alta (325mg/l a  $18^{\circ}C$ ), es también un método bastante largo y la titulación final es poco satisfactoria porque no tiene un vire muy claro.

Reactivos.- Carbonato sódico, solución de carbonato sódico al dos por ciento, solución de nitrato de cinc (1g de cinc en 20 ml de ácido nítrico 1.5N), rojo de metilo, ácido nítrico, ácido nítrico 1.5N,



solución de cincato amoniacal (1g de óxido de cinc se le agregan 2g de carbonato amónico, 20 ml de agua y 2 ml de amoníaco), ácido clorhídrico concentrado, ácido clorhídrico 0.6N, ácido sulfúrico concentrado, ácido fluorhídrico, solución de azul de bromofenol (0.4g de polvo seco y 6 ml de hidróxido de sodio 0.1N diluyendo a un litro), hidróxido de sodio, - nitrato de plomo, acetato sódico, solución saturada de clorofluoruro de plomo (10g de nitrato de plomo en 200 ml de agua se vierten en una solución que contenga 1g de fluoruro de sodio y 2 ml de ácido fluorhídrico, se decanta, se lava por decantación con porciones de 200 ml de agua, se afora la suspensión a un litro, se agita, se deja reposar y se filtra), ácido nítrico 0.75N, solución de nitrato de plata 0.2N, solución 0.1N- de tiocianato de potasio, solución de alumbre férrico amónico.

Procedimiento.- Se funden 0.5g de muestra en crisol de plata con unos 5g de carbonato sódico. Se extrae con agua caliente y se filtra. El residuo insoluble se vuelve al mismo vaso en donde se hizo la lixiviación, se agregan 50 ml de solución de carbonato amónico al -- 2%, se hierve durante unos minutos, se filtra y se lava con agua caliente hasta que una gota del filtrado de reacción neutra con el papel tornasol. El residuo contendrá una parte de la sílice y se debe conservar para su análisis.

La mezcla de líquidos filtrados se pone a un volumen de 300 ml, se agrega solución de nitrato de cinc, se hierve durante un minuto y se filtra, se lava el precipitado y se guarda para la determinación de la sílice.

Se añaden al filtrado unas gotas de solución de rojo de meti

lo y se neutraliza casi totalmente con ácido nítrico, se evapora hasta reducir el volumen a 200 ml cuidando que la solución permanezca ligeramente alcalina. Después de evaporar se agrega ácido nítrico 1.5N hasta que el color sea ligeramente rosado, y en seguida se agrega solución de cincato amoniacal, se deja la mezcla en digestión en baño maría hasta que la solución quede clara; se calienta en cápsula de platino tapada, hasta que se perciba el olor a amoníaco, lo cual requiere evaporar hasta reducir el volumen a unos 50 ml. Se agregan 50 ml de agua caliente, se agita, se deja en digestión unos minutos, se filtra y se lava el precipitado con agua fría. Este precipitado tiene el último resto de sílice y el líquido filtrado tiene la totalidad del flúor.

Determinación de Sílice.- Por medio de la pizeta se pasan los tres precipitados a la cápsula en que se hizo la última precipitación. Se calcinan los filtros y se pasan los residuos a la cápsula. Se añaden 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y se evapora a sequedad en baño de vapor. Se saca la cápsula del baño, se humedece el residuo con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, se calienta ligeramente y se añaden de 100 a 150 ml de agua caliente. Se deja en digestión en baño de vapor durante 15 minutos, se filtra y se lava con ácido clorhídrico 0.6N caliente y después con agua caliente. El filtrado y los líquidos de lavado se pasan a la cápsula en que se hizo la evaporación, se agregan 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y se evapora hasta que se desprendan humos de ácido sulfúrico. Se deja enfriar y se agregan de 100 a 150 ml de agua, se calienta con cuidado hasta que se disuelvan las sales; se filtra, se lava con agua caliente. Los dos papales que

contiene sílice se ponen en un crisol tarado de platino, se calienta suavemente a sequedad, se carboniza el papel procurando que no se inflamen, se quema el carbón a la menor temperatura posible y por último se calcina a unos 1000°C. Se enfría en un desecador, se pasa y se vuelve a calentar hasta peso constante. La sílice se determina atacando con ácidos fluorhídrico y sulfúrico como de ordinario. (Tabla 2-1).

Determinación del Fluór.- Se toma el filtrado del que se -- han separado los tres precipitados impuros de sílice y se agregan unas gotas de azul de bromofenol. Se pone la solución a un volumen de 250 ml., se agrega ácido nítrico diluído, hasta que la solución toma color amarillo y después se añade hidróxido de sodio diluído hasta que el color se transforme en azul. Se agregan 2 ml de ácido clorhídrico 6N y 5g de nitrato de plomo sólido y se calienta en baño de vapor. Cuando se ha disuelto el nitrato de plomo se deja en digestión en baño de vapor durante media hora, agitando de vez en cuando. Se deja en reposo, por lo menos cuatro horas a la temperatura ambiente y se decanta la solución por papel filtro de poro fino. Se lavan el precipitado, el vaso y el papel primero con agua fría, 4 ó 5 veces con solución saturada y fría de clorofluoruro de plomo y finalmente con agua fría.

El precipitado y el papel se colocan en el vaso en que se hizo la precipitación, se agita el papel hasta que se forma la pulpa, se agregan 100 ml de ácido nítrico 0.75N y se calienta en baño de vapor, hasta que se disuelva el precipitado. Entonces se añade en ligero exceso solución titulada de nitrato de plata y se anota el volumen empleado. Se deja en digestión en baño de vapor durante media hora,-

se enfría a la temperatura ambiente fuera de la acción de la luz, se filtra, se lava con agua fría y se determina en el filtrado el nitrato de plata con tiocianato potásico, empleando como indicador alumbre férrico. (Tabla 2-2).

1 ml de sol. 0.2N de  $A \text{ NO}_3 = 0.0038$  g de flúor

METODO DE ODE Y SCHRENK.- (11).- Ninguno de los métodos anteriores tiene la sencillez del método propuesto por Ode y Schrenk en 1929. Además de ser muy sencillo tiene la ventaja de que se puede emplear material de vidrio porque utiliza ácido bórico para inactivar el flúor, en forma de trifluoruro de boro, de este modo ya no ataca a dicho material. El staque de las muestras no es muy completo por lo que en el método propuesto se aumentó la concentración de ácido perclórico.

Reactivos.- Acido sulfúrico, ácido clorhídrico y una solución de ácido perclórico al 15% saturada con ácido bórico.

Procedimiento.- Se toman 0.5g de muestra finamente dividida y se tratan con 15 ml de ácido perclórico al 20% saturado con ácido bórico a 50°C. El mineral se digiere con esta solución hasta aparición de vapores de ácido perclórico, se agregan unos cuantos ml de agua y se calienta hasta aparición de humos de perclórico durante cuatro o cinco minutos. El residuo se diluye a 50 ó 75 ml, se calienta la solución y la sílice y el material insoluble se filtra, el papel filtro se lava primero con una solución diluída de ácido perclórico y finalmente con agua caliente hasta que la solución esté libre de sales de calcio como se comprobará con oxalato de amonio. El papel filtro que contiene la sílice se calcina, se le agregan dos gotas de ácido sulfúrico y se lle

TABLA 2-1. DETERMINACION DE SILICE

MUESTRA	CANTIDAD TEORICA %	METODO DE ODE Y SCHRENK %	METODO DE BIOTEL %	METODO DE LUNDELL Y HOFFMAN %	METODO PROPUESTO %
1	9.8	9.05	6.79	8.4	9.18
2	19.6	18.4	14.3	16.2	18.67
3	29.4	27.7	23.1	24.5	28.11
4	9.15	8.19	6.44	7.72	8.66
5	5.8	5.33	3.92	4.81	5.45
6	16.30	14.28	11.07	12.46	15.20
7	6.6	5.97	4.8	5.59	6.5
8	8.5	7.62	5.83	6.78	7.77

TABLA 2-2. DETERMINACION DE FLUORURO DE CALCIO

MUESTRA	CANTIDAD TEORICA %	METODO DE BERZELIUS %	METODO DE BIDTEL %	METODO DE LUNDELL Y HOFFMAN %	METODO PROPUESTO %
1	88.2	77.62	78.20	80.18	86.88
2	78.4	67.66	71.34	73.6	76.52
3	69.4	60.4	58.99	64.82	67.32
4	68.8	55.2	60.54	57.52	63
5	78.4	65.99	71.34	71.07	77
6	48.6	40.17	43.74	41.15	46.5

va a peso constante, el residuo de sílice se trata con ácido fluorhídrico y se reporta la diferencia en peso como sílice. (Tabla 2-1).

Wichtige Abkürzungen

Das Wort "Kontroll" ist in diesem Zusammenhang im weitesten Sinne zu verstehen. Es bedeutet die Überwachung der Ausführung der Maßnahmen, die im Rahmen der Kontrolle ergriffen werden. Die Kontrolle ist ein kontinuierlicher Prozess, der sich über den gesamten Lebenszyklus einer Maßnahme erstreckt. Sie umfasst die Festlegung von Zielen, die Identifizierung von Risiken, die Bewertung der Leistung und die Berichterstattung über den Fortschritt.

Die Kontrolle ist ein wesentlicher Bestandteil der Unternehmensführung. Sie ermöglicht es den Managern, die Leistung des Unternehmens zu messen und zu steuern. Durch die Kontrolle können Probleme frühzeitig erkannt und behoben werden. Dies führt zu einer höheren Effizienz und Qualität der Arbeit.

**CAPITULO III**

Das dritte Kapitel des Buches beschäftigt sich mit der Kontrolle der Unternehmensleistung. Es enthält Informationen über die verschiedenen Methoden der Kontrolle und die Rolle der Kontrolle in der Unternehmensführung. Die Kontrolle ist ein kontinuierlicher Prozess, der sich über den gesamten Lebenszyklus einer Maßnahme erstreckt. Sie umfasst die Festlegung von Zielen, die Identifizierung von Risiken, die Bewertung der Leistung und die Berichterstattung über den Fortschritt.

Die Kontrolle ist ein wesentlicher Bestandteil der Unternehmensführung. Sie ermöglicht es den Managern, die Leistung des Unternehmens zu messen und zu steuern. Durch die Kontrolle können Probleme frühzeitig erkannt und behoben werden. Dies führt zu einer höheren Effizienz und Qualität der Arbeit.



### METODO PROPUESTO

El método propuesto en este capítulo fué establecido por Alberto Obregón y es el que se ha encontrado más adecuado para efectuar un análisis de espato flúor; mediante este método se determina carbonato de calcio, fluoruro de calcio, sílice, óxidos de fierro, aluminio, titanio, magnesio y azufre.

Aún cuando todas las determinaciones pueden hacerse a partir de una sola muestra, es conveniente usar dos porciones, una para determinar carbonato de calcio y otra para efectuar las demás determinaciones.

El carbonato de calcio se determina tratando la muestra con ácido acético al 5%, para comprobar la exactitud de este método se utilizaron muestras de espato flúor con un contenido de fluoruro de calcio -- certificado de 98%, se les hizo una prueba en blanco y se encontró que -- contenían 1.07% de carbonato de calcio, posteriormente se impurificaron con cantidades conocidas de carbonato de calcio, dando este método un -- resultado satisfactorio (Tabla 3-1).

La sílice se determina mediante el método de Ode y Schrenk -- modificado, en el capítulo anterior se había visto que el ataque de la -- muestra era insuficiente, por lo que se procedió a efectuar un ataque -- con ácido perclórico y agua regia, después se efectuaron pruebas para -- ver si la cantidad teórica de ácido bórico era suficiente, se observó -- que eran suficientes 10 ml de solución saturada de ácido bórico (Tabla -- 3-2).

El titanio y el fierro se determinan coloriméticamente, y =

el aluminio por diferencia, el magnesio se determina con EDTA (14), el azufre se determina gravimétricamente y el fluoruro de calcio mediante determinación permanganométrica del calcio.

Reactivos.- Acido acético al 5%, ácido tartárico, ácido ascórbico, hidróxido de amonio, negro de eriocromo, solución 0.1M de versenato de sodio, solución saturada de ácido bórico, ácido perclórico, al 60%, agua regia, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, cloruro de amonio, rojo de metilo, sulfocianuro de potasio, sal de Mohr, ácido oxálico, solución 0.1N de permanganato de potasio, ácido clorhídrico, cloruro de bario, agua oxigenada, óxido de titanio, bisulfato de potasio, ácido sulfúrico.

Procedimiento.- Determinación de carbonatos.- Se pesan -- 05g de muestra finamente molida (a 100 mallas) y se pasa a un vaso de 250 ml, agregando 10 ml de ácido acético al 5% y 50 ml de agua, caliéntese en baño maría por 40 minutos, teniendo cubierto el vaso con un vidrio de reloj, este tiempo es suficiente para la disolución del carbonato de calcio, quedando sin disolver el fluoruro de calcio y la sílice, agréguese 2g de ácido tartárico, un poco de ácido ascórbico, 10 ml de amoníaco y se titula con versenato de sodio usando negro de eriocromo como indicador.

Determinación de sílice.- Se pesa un gramo de muestra y se pasa a un vaso de 150 ml, agregando 10 ml de solución saturada de ácido bórico, 20 ml de ácido perclórico al 60%, y 10 ml de agua regia. Se cubre el recipiente con un vidrio de reloj y se calienta hasta desaparición de los vapores nitrosos, se destapa el vaso y se evapora hasta la aparición de humos blancos de ácido perclórico, nuevamente se cubre el vaso y se

hierve suavemente durante 10 minutos para terminar de descomponer los -- fluoruros y deshidratar la sílice, se retira del calor y se deja enfriar ligeramente, se le agregan 100 ml de agua y se hierve suavemente durante 10 min., se filtra por un papel filtro de poro cerrado y se lava con agua caliente, se calcina a  $1000^{\circ}\text{C}$ , se enfría y se pesa. Como en la fluorita es especialmente importante el valor de la sílice es preciso pasar el -- precipitado a un crisol de platino tarado, se trata con cinco mililitros de ácido fluorhídrico y dos gotas de ácido sulfúrico, se evapora a sequedad, se calcina, se pesa y se reporta la pérdida en peso como sílice.

El filtrado de la sílice se lleva a un volumen de 500 ml (so lución A) y de él se tomarán diferentes alicuotas para la determinación de los elementos restantes.

Determinación del calcio.- Se toma una alicuota de 100 ml pasándola a un vaso de 400 ml, se le agregan 3g de ácido tartárico, 3g de cloruro de amonio, se calienta a ebullición y se le agregan 50 ml de solución saturada de ácido oxálico. Se le ponen unas gotas de rojo de metilo y amoníaco hasta que el indicador vire a amarillo. Se deja reposar en baño maria por 30 minutos, para que el oxalato de calcio granule bien. Se filtra por un papel de poro cerrado y se lava con agua caliente, el precipitado se baja con el chorro de la piseta a un vaso de precipitados que contenga 20 ml de ácido sulfúrico (1:1) y 100 ml de agua y se titula en caliente con solución decimonormal de permanganato de potasio. El filtrado se lleva a un volumen de 200 c.c. y se guarda para la determinación de magnesio y azufre (solución B).

Del valor obtenido para calcio réstese el determinado para -

calcio como carbonato y como sulfato y calcúlese el sobrante como fluoruro de calcio.

Determinación de Hierro.- Tómese de la solución una alícuota de 20 ml, se pasa a un matraz aforado de 100 ml, se le agregan 10 ml de ácido nítrico al 25% y 10 ml de solución 3M de sulfocianuro de potasio, se afora. Léase su densidad óptica en un fotocolorímetro con filtro de transmisión máxima de 470 m $\mu$  y se calcula el hierro a partir de una curva de calibración.

La curva colorimétrica para la determinación de hierro se hizo basándose en una solución tipo de hierro (12) con una concentración de 100 ppm, para esta solución se empleó sal de Mohr,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en solución sulfúrica al 5%, para tener todo el hierro en forma férrica se utilizó como oxidante permanganato de potasio en pequeño exceso, este exceso fué destruido con unas gotas de agua oxigenada, de esta solución se tomaron diferentes alícuotas y se trazó la gráfica (Gráfica 3-1).

Determinación de Titanio.- (12)- De la solución tomamos una alícuota de 50 ml, le agregamos 5 ml de agua oxigenada y se determina colorimétricamente con el filtro de 420 m $\mu$ .

La curva colorimétrica para determinación de titanio se trazó a partir de una solución preparada de la siguiente manera. Se pesa un gramo de óxido de titanio, pasándolo a un crisol de cuarzo, se le agregan 5g de bisulfato de potasio y se funde suavemente para evitar proyecciones, se eleva la temperatura hasta tener una fusión, completa, se retira del fuego y se deja enfriar rotando el crisol para que se deposite la masa en las paredes, se disuelve en 100 ml de ácido sulfúrico al -

10%, se lleva a un volumen de un litro y se toman diferentes alicuotas para la construcción de la curva (Gráfica 3-2). Se utiliza un filtro azul, de preferencia con una transmisión cercana de 420 m $\mu$ . Si la solución que se va a medir tiene una concentración alta de fierro, probablemente tendrá un color ligeramente amarillento, para decolorarla es suficiente agregar un mililitro de ácido fosfórico al 85% por cada 100 c.c. de solución, pero como esta adición también influye ligeramente en el color de la solución es preciso construir dos curvas, una de las cuales servirá de referencia para soluciones a las que se les haya agregado ácido fosfórico.

Determinación de Aluminio.- Se toma una alicuota de 100 ml, y se pasa a un vaso de precipitado de 250 ml. Caliéntese a ebullición y se le agregan 5g de cloruro de amonio. Cuando esté disuelto, póngasele amoníaco (1:1) gota a gota, usando rojo de metilo como indicador y deteniendo la neutralización precisamente al vire del indicador a amarillo; hiérvase suavemente por 5 minutos y fíltrense los hidróxidos de fierro y aluminio por un filtro de 9 cm de poro abierto, lávese con agua caliente con cloruro de amonio al 2%. Se pasa el papel filtro con el precipitado al vaso en que se hizo la precipitación y se le agregan 10 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta de modo que el papel se desbarate formando una pulpa y se agrega nuevamente amoníaco (1:1) gota a gota, usando rojo de metilo como indicador y deteniendo la neutralización precisamente al vire del indicador a amarillo. Se filtra nuevamente y se lava con solución caliente de cloruro de amonio al 2%. Se pasa el precipitado con el filtro a un crisol de porcelana y se calcina a 900°C, se enfría en un desecador y se pesan los óxidos.

de aluminio, fierro y titanio, se calculan los óxidos correspondientes - y por diferencia se determina el óxido de aluminio

Determinación del magnesio.- De la solución (B) tomamos -- una alícuota de 100 ml, se le agregan 2 gr de ácido tartárico , un poco de ácido ascórbico, amoníaco y se titula con EDTA, usando negro de eriocromo como indicador.

Determinación de yeso.- ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).- De la solución B tomamos otra alícuota de 100 ml, le agregamos ácido clorhídrico y cloruro de bario, mediante esto precipitará el azufre como sulfato de bario, se deja reposar el precipitado, se filtra, se lava con agua acidulada con ácido clorhídrico, se calcina y se pesa.

METODO PROPUESTO PARA ANALISIS DE FLUORITA

Pesar 0.5 gr muestra más 10 ml de ácido acético, calentar y titular con EDTA (Determinación carbonatos)

Pesar 1 gr muestra más 10 ml de  $H_2BO_3$  más 20 ml  $HClO_4$  al 60%, calentar, filtrar, calcinar, pesar, más HF más  $H_2SO_4$ , pesar reportar la pérdida en peso como sílice. El filtrado llevarlo a 500 ml. (Solución A)

Alícuota 100 ml más ácido tartárico más  $NH_4Cl$  más sol. saturada de ácido oxálico, calentar, precipitar calcio con amoníaco, filtrar y titular con  $KMnO_4$ . El filtrado se lleva a 200 ml (Solución B)

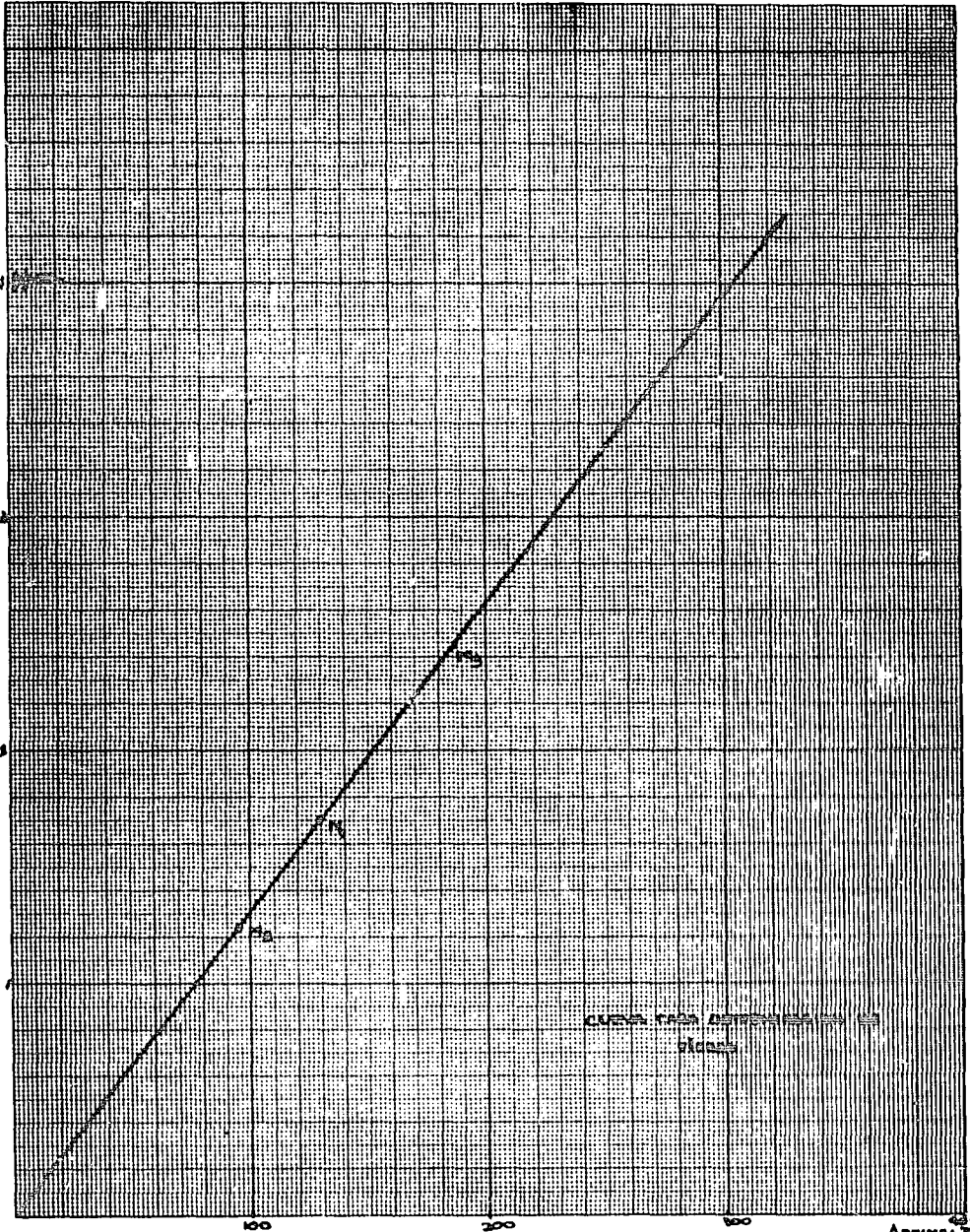
Alícuota de 20 ml más  $HNO_3$  más  $KSCN$ , determinación del fierro colorimétricamente con el filtro de 470  $m\mu$

Alícuota de 50 ml más  $H_2O_2$ , determinación de titanio colorimétrica con el filtro de 420  $m\mu$

Alícuota de 100 ml más  $NH_4Cl$  más  $NH_4OH$  se calienta, se filtra, se calcina y se pesan los óxidos de Fe, Al y Ti. por diferencia se determina el aluminio

Alícuota 100 ml, más 2 grs de ácido tartárico, más ácido ascórbico, más amoníaco, se titula el Magnesio con EDTA

Alícuota 100 ml más  $HCl$ , más  $BaCl_2$ , determinación de azufre como sulfato



CURVA PARA DETERMINAR EL  
Z



ARTIMEA

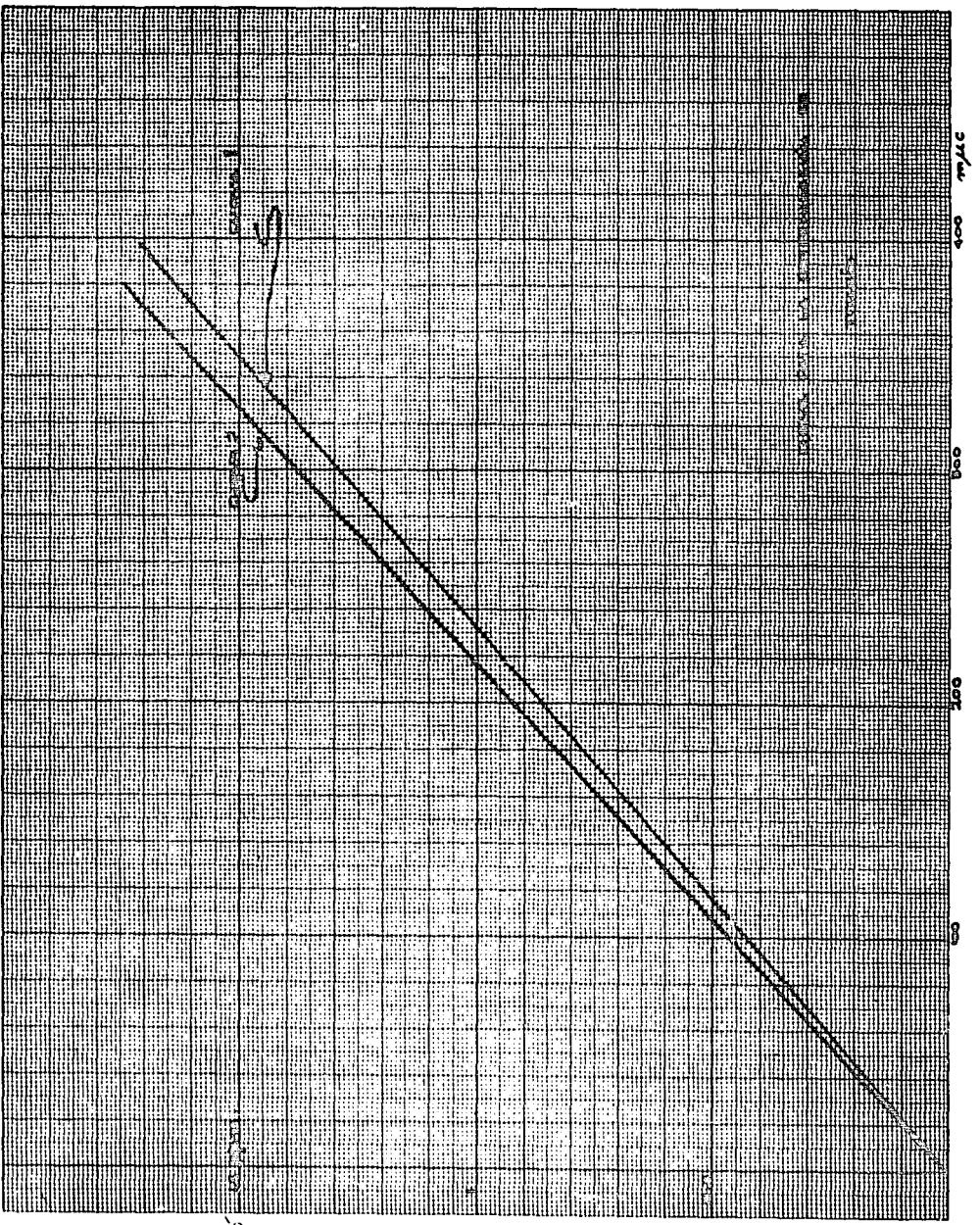


TABLA 3-1. DETERMINACION DE CARBONATO DE CALCIO

MUESTRA	Cantidad - teórica de carbonato- de calcio %	Titulación con EDTA FILTRADO 40 min. Cant. en %	Filtrado y precipitado baño maría 40 min. Cant. en %	Filtrado y precipitado baño maría una hora Cant. en %	Filtrado y precipitado baño maría 1/2 hora Cant. en %	Filtrado y precipitado 3.15h. en - frío Cant. en %
1	5	6.8	6.07	6.07	6.07	6.7
2	10	10.97	10.97	10.97	10.7	11.6
3	15	16	15.68	15.88	16	16.9

La fluorita tenía 1.07% de  $\text{CaCO}_3$

TABLA 3-2. CANTIDAD DE ACIDO BORICO PARA INACTIVAR EL FLUOR

MUESTRA	ACIDO BORICO	CANTIDAD - TEORICA DE SILICE %	% DE SILICE
1A	1gr.	6.15	7.1
2A	0.5gr.	"	6.64
3A	0.2gr.	"	6.14
4A	2.0gr.	"	8.86
5A	10 ml de solución saturada	"	6.12
1P	0.2gr.	7.8	7.19
2P	0.5gr.	"	7.5
3P	1.0gr.	"	10.0
4P	2.0gr.	"	9.06
5P	10 ml de solución saturada	"	7.60

TABLA 3-3. CARBONATO DE CALCIO

MUESTRA	1	2	3
peso en gramos	0.5	0.5	0.5
solución 0.1M de EDTA, mililitros	7.7	5.3	11.6
carbonato de calcio, %	15.09	10.38	22.74

TABLA 3-4. SILICE

MUESTRA	1	2	3
peso en gramos	0.5	0.5	0.5
peso en gramos de la sílice - obtenida después de calcinar	0.102	0.606	0.162
peso en gramos - del residuo después de tratamiento con HF	0.0077	0.0028	0.0088
% de sílice	8.66	5.45	14.44

TABLA 3-5. FIERRO, ALUMINIO Y TITANIO

MUESTRA	1	2	3
peso de los óxidos de fierro, aluminio y titanio	0.0202	0.0095	0.0282
¢ de los óxidos de fierro, aluminio y titanio	4.04	1.90	5.64
lectura colorimétrica de fierro	125	95	187
óxido de fierro ¢	0.32	0.24	0.48
óxido de titanio ¢	Huellas	Huellas	Huellas
óxido de aluminio ¢	1.7	0.71	2.34

TABLA 3-6. MAGNESIO

MUESTRA	1	2	3
peso en gramos	0.5	0.5	0.5
solución de EDTA 0.1M mililitros	0.9	1	1.7
magnesio ¢	4.29	4.76	8.1

TABLA 3-7. YESO ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

NUESTRA	1	2	3
peso en gramos	0.5	0.5	0.5
peso en gramos del sulfato de bario	0.0058	0.0067	0.0028
§ de anhídrido sulfúrico	0.48	0.46	0.19
§ de yeso, ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	1.02	0.95	0.4

TABLA 3-8. DETERMINACION DEL FLUORURO DE CALCIO

NUESTRA	1	2	3
peso en gramos	0.5	0.5	0.5
mililitros de solución de per manganato 0.1204N	79.4	90.3	72.3
calcio total §	38.39	43.66	32.97
calcio correspondiente al fluoruro de calcio §	32.36	39.51	23.88
fluoruro de calcio §	63	77	46.5

TABLA 3-9

CUADRO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

MUESTRA	1	2	3
Carbonato de calcio %	15.09	10.38	22.74
Sílice %	8.66	5.45	14.44
Fluoruro de calcio %	63	77	46.5
Oxido de fierro %	0.32	0.24	0.48
Oxido de titanio	Huellas	Huellas	Huellas
Oxido de aluminio %	1.7	0.71	2.34
Magnesio %	4.29	4.76	8.1
Sulfato de calcio %	1.02	0.95	0.4





## CONCLUSIONES

Hemos encontrado que el método propuesto por Obregón para el análisis de este mineral es bastante exacto, además de que el tiempo requerido para efectuarlo es mucho menor que en los métodos anteriormente establecidos.

El ácido bórico constituye una gran ventaja para este tipo de análisis puesto que permite el uso de material de vidrio; debido a -- que el ácido bórico es poco soluble en frío se recomienda filtrar en caliente, asimismo se encontró que era suficiente utilizar 10 ml de una solución saturada de ácido bórico para inactivar el flúor.

Se recomienda el uso del ácido perclórico, porque además de deshidratar la sílice, forma con los demás cationes percloratos solubles, obteniéndose de este modo sílice en un estado de pureza aceptable.

El uso del EDTA ha venido a simplificar el análisis, y en -- particular en este método se ha aumentado rapidez teniendo además, la -- ventaja de presentar unos vires muy claros y de obtenerse resultados bastante exactos.

Es también conveniente por la facilidad de encontrar los -- reactivos en el comercio.

## CAPITULO V

OBRAS CONSULTADAS

- 1.- DANA E. S.  
A Textbook of Mineralogy  
4a. Edición  
John Wiley and Sons Inc. Nueva York  
1958
- 2.- GONZALEZ REYNA JENARO  
Riqueza Mineral y Yacimientos Minerales de México  
Banco de México, S. A.- Departamento de Investigaciones Industriales  
1956
- 3.- HALL W.T.  
Química Analítica  
Tomo II  
UTEHA  
1959
- 4.- HILLEBRAND W.F., G.E.F. LUNDELL, H.A. BRIGHT, J.I. HOFFMAN  
Applied Inorganic Analysis  
John Wiley and Sons Inc. Nueva York  
1963
- 5.- Industrial Minerals and Rocks  
Seely W. Mudd Series  
3a. Edición  
1960
- 6.- JOHNSTONE S.J., M.G. JOHNSTONE  
Minerals for the Chemical and Allied Industries  
2a. Edición  
John Wiley and Sons Inc. Nueva York  
1961
- 7.- KIRK E. RAYMOND, DONALD S. OTHMER  
Enciclopedia de Tecnología Química  
Tomo 8  
UTEHA  
1962
- 8.- LADOO H. RAYMOND AND W. M. MYERS  
Nonmetallic Minerals  
2a. Edición  
Mc. Graw-Hill Book Company  
1951
- 9.- LOW ALBERT H., ARTHUR J. WEINING, WILLIAM P. SCHODER  
Technical Methods of Ore Analysis  
11a. Edición  
John Wiley and Sons Inc. Nueva York  
1948

- 10.- LUNDELL G.E.F., J.I. HOFFMAN  
The Analysis of Fluospar  
Bureau of Standards Journal Research  
Vol. 2  
1929
- 11.- ODE W.H., W.T. SCHERENK  
Determinación de Sílice en presencia de Espato flúor.  
Ind. and Eng. Chem. Analysis. Ed. 1,200  
1929
- 12.- SANDELL E.B.  
Colorimetric Determination of Traces of Metals  
Interscience Publishers  
1959
- 13.- PRADO JOSE JESUS  
La Fluorita  
Instituto Nacional para la Investigación de Recursos Minerales  
Boletín Núm. 1-E  
1954
- 14.- WELCHER FRANK J.  
The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetraacetic Acid  
D. Van Nostrand Company Inc.  
1961
- 15.- WILSON CECIL L. AND DAVID WILSON  
Comprehensive Analytical Chemistry  
Tomo 1c.  
Elsevier Publishing Company  
1962