



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONTROL ANALITICO DE ROCA FOSFORICA POR  
MEDIO DE RAYOS X

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

RODOLFO RENE SALGADO RABADAN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

TESIS 1978

N.º M. T. ~~394~~ 388

FECHA \_\_\_\_\_

PROG. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ
VOCAL	PROF. CARLOS ROMO MEDRANO
SECRETARIO	PROF. JORGE MENCARINI PENICHE
1er. SUPLENTE	PROFA. MA. ANTONIETA DOSAL GOMEZ
2o. SUPLENTE	PROF. RAFAEL ILLESCAS FRISBIE

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECAS DE LA FACULTAD DE QUIMICA E INSTITUTO-  
DE GEOLOGIA DE LA U.N.A.M., Y CEMENTOS ANAHUAC, -  
S.A.

EL SUSTENTANTE: RODOLFO RENE SALGADO RABADAN

EL ASESOR DEL TEMA: PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ

A la memoria de mi padre

Sr. Rodolfo Salgado G.

A mi madre

Sra. Maricela Rabadán Vda. de S.

Que con su decidido impulso y -  
constante apoyo, lograron la -  
cristalización de un grande - -  
anhelo.

A mis hermanas,

a mi hermano.

Con fraternal cariño.

A mi nueva familia

Quienes constituyen mi mayor  
orgullo y máxima responsabi-  
lidad.

**Reconocimientos:**

**Agradezco su valiosa ayuda y colaboración  
en el presente trabajo de:**

**ING. ALBERTO OBREGON P.**

**QUIM. MANUEL SEGOVIA B.**

**ING. RAUL VARGAS**

S U M A R I O

I. INTRODUCCION .....	1
II. GENERALIDADES .....	3
III. NORMA DE CALIDAD .....	79
IV. RAYOS X .....	98
V. METODO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X .....	127
VI. EXPERIMENTACION Y RESULTADOS .....	145
VII. CONCLUSIONES .....	157
BIBLIOGRAFIA .....	158



## CAPITULO I

### INTRODUCCION

El estudio de Rayos X característico suministra un método de análisis inequívoco que no requiere de la separación del elemento particular - que se desea identificar. Actualmente esto se logra aún cuando éste se encuentre en pequeñas cantidades.

Estos principios son aplicados para la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos por diferentes industrias.

Es indudable la enorme importancia que tiene la industria de los fertilizantes en el país, - para la producción de cultivos que satisfagan los requerimientos necesarios para nuestro desarrollo y la creciente demanda de elaboración de productos que cumplan con una Norma de Calidad y especificaciones para competir ventajosamente en el mercado interno e internacional.

Por otra parte el producto mineral a partir del cual se obtienen tanto superfosfatos como ácido fosfórico es la roca fosfórica, la cual es analizada, al igual que el producto terminado, por mé todos tradicionales de vía húmeda y debido a que - éstos son demasiado laboriosos vale la pena investigar la posibilidad de efectuarlos por medio de - un aparato de fluorescencia de Rayos X, lo cual se ría de gran utilidad en la industria y facilitaría el procedimiento.

Por lo anteriormente expuesto, el control analítico de materia prima y producto terminado se efectuaría en una forma de control similar a la que se verifica en la industria cementera, del vidrio y aleaciones, donde se requiere un control instrumental automático rápido y eficaz.

El presente trabajo es por consiguiente tratar la posible implementación de dicho equipo de Rayos X a la industria de los fertilizantes en general y a la de la roca fosfórica para uso agrícola en forma específica.

## CAPITULO II

### GENERALIDADES.

#### FERTILIZANTES

##### Antecedentes Históricos

Los abonos o fertilizantes son materias que contienen en forma aprovechable uno o varios elementos nutritivos esenciales para el crecimiento de las plantas y sirven de suplementos alimenticios para las plantas de los suelos agrícolas y hortícolas.

El uso de fertilizantes se ha desarrollado en los últimos 130 años, sin embargo los celtas y otros pueblos europeos (500 A. de C.) usaron la creta como enmienda para mejorar el suelo, y el valor de los abonos animales para estimular las plantas cultivadas era conocido de los antiguos griegos y romanos.

El primer uso de un material fertilizante distinto del estiércol data de mediados del siglo XVII, cuando el químico alemán Glauber observó que el salitre era un elemento importante de la vegetación, puesto que las cosechas respondían vigorosamente a su aplicación.

Hasta el año 1804 no se publicaron más descubrimientos importantes en la nutrición mineral de las plantas, en ese año el químico francés Théodore de Saussure hizo análisis cuantitativos de las cenizas de los vegetales y demostró que éstos contenían elementos derivados del suelo. Creía tam

bién que las plantas obtenían del suelo la mayor parte de su nitrógeno. En la década 1830-39, Boussingault comprobó sus resultados en el campo y laboratorio de su granja de Alsacia, que fué la primera estación agrícola experimental. Llevó cuenta exacta de las cantidades y composición de los abonos usados y formuló balances que mostraban el grado en que eran satisfechas las necesidades nutritivas de las plantas, con las substancias añadidas.

Ninguno de estos investigadores influyó tanto en la teoría y práctica agrícolas como Justus von Liebig, llamado "Padre de la Química Agrícola", Liebig estudió la composición química de las plantas y sus resultados lo llevaron a proponer en 1840 la teoría mineral de la nutrición de las plantas en su informe: "La Química en su Aplicación a la Agricultura y a la Fisiología". En 1845 demostró la naturaleza esencial de la potasa e hizo resaltar la necesidad del fósforo.

La famosa memoria de Liebig recomendaba moler huesos hasta obtener polvo fino y tratarlo después con ácido sulfúrico o clorhídrico como método práctico para obtener fosfatos en forma asimilable por las plantas, el agricultor inglés Fleming fué el primero en seguir sus indicaciones. Trató huesos con ácido sulfúrico y vendió el producto con el nombre de "abono alemán".

En 1843, John Bennet Lawes y Joseph Henry Gilbert establecieron la segunda estación agrícola experimental en Rothamsted. A ellos se atribuye el método de tratar el fosfato cálcico natural "coprolita" con ácido sulfúrico. Por esta razón se consi

dera a Lawes y Gilbert como los fundadores de la industria del superfosfato. La coprolita es el excremento fosilizado que se encuentra en abundancia en Suffolk y Cambridgeshire.

En 1849, P. S. Chappell y William Davison fabricaron en Baltimore, E. U. A. los primeros fertilizantes mixtos, en 1854 se fabricaban ya anualmente, en los E. U. A., unos cuantos centenares de toneladas de fertilizantes mixtos en su mayor parte en Richmond (Virginia) y Charleston (Carolina del Sur).

#### Componentes de los fertilizantes comerciales.

Los fertilizantes actuales incluyen gran número de calidades ideadas para proveer proporciones determinadas de uno o todos los elementos nutritivos. Por lo cual existen abonos que proporcionan un sólo elemento y otros llamados fertilizantes mixtos que contienen dos o más nutrientes.

Con arreglo a las leyes de los estados que regulan la venta de fertilizantes, éstos tienen que ir acompañados por una garantía que muestre el porcentaje de cada elemento nutritivo que contienen. Estos se indican más comúnmente por medio de cifras impresas en el saco que contiene el fertilizante, y ellas designan la calidad o los análisis de los fertilizantes. De ordinario sólo se garantiza el contenido de nitrógeno, fósforo y potasio, así un fertilizante de la calidad 8-16-16 contiene 8% de nitrógeno, expresado como N; 16% de ácido fosfórico, expresado como  $P_2O_5$  y 16% de potasio ex

presado como  $K_2O$ .

Sin embargo, si el fertilizante se fabrica para una región que se sabe es particularmente deficiente en magnesio o en elementos menores y el fabricante quiere garantizar el contenido de esos elementos, éstos pueden aparecer marcados también en el saco después del nitrógeno, ácido fosfórico y potasio garantizados. Una de estas mezclas usadas en Florida es 4-10-10-4-2-1; las tres últimas cifras son de magnesio, manganeso y cobre, expresados en forma de los óxidos correspondientes.

La industria de los fertilizantes es hoy una de las más importantes de las que constituyen la industria química pesada. En los primeros tiempos, las mezclas fertilizantes consistían mayormente en subproductos de las empacadoras de carne, materias animales, como la harina de carne de digestor, harina de tortas de semillas oleaginosas, sangre seca, huesos, etc., al igual de otros desperdicios comerciales, con o sin la adición de superfosfato y sales potásicas. Las mezclas actuales utilizadas como fertilizantes se hacen en gran parte con compuestos químicos aprovechables por las plantas con mucha rapidez.

En los inicios de la industria de los fertilizantes los abonos mixtos contenían una cantidad relativamente pequeña de alimentos para las plantas; esto se debía a que las materias primas empleadas eran pobres en substancias nutritivas. En 1880-1900, el nitrógeno orgánico era la forma más barata del nitrógeno y el consumo de estos materiales excedía al del nitrógeno de todas las demás -

procedencias y su contenido era de 5-7% aproximadamente mientras que las soluciones amoniacales de hoy tienen 40% de nitrógeno. El superfosfato contenía 12% de ácido fosfórico aprovechable, en tanto que el superfosfato producido actualmente tiene 18-20% y el superfosfato triple 45-50%. Los materiales potásicos como la kainita con 12.5% de  $K_2O$ , y las sales potásicas con 20%  $K_2O$ , eran mucho más fáciles de obtener y más baratos que los cloruros y sulfatos, con 50-60%  $K_2O$  que hoy abundan mucho.

El nitrógeno, fósforo y potasio se llaman elementos mayores, porque son utilizados en grandes cantidades por las plantas y son los que limitan la producción del suelo.

Con el aumento que se ha observado en los últimos años en las tarifas de transporte, la economía en los costos de transporte y de manipulación de materiales más ricos son ventajas para el fabricante y consumidor. Un total de 41 calidades de fertilizantes mixtos representa 90% del tonelaje total de las mezclas vendidas. Aunque en realidad, en los E.U.A. se vendieron 894 calidades de fertilizantes.

### Grado de los fertilizantes fosfatados.

Los fosfatos minerales, principalmente la fosforita son la materia prima con la que se fabrican casi todos los fosfatos usados actualmente como fertilizantes. Como en los fosfatos naturales el fósforo se presenta en forma que no es aprovechable por las plantas, es necesario emplear algún tratamiento para hacer soluble el fósforo. Casi -

todos los tratamientos empleados se basan en la formación de fosfato monocálcico  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  (soluble en agua) y algo de fosfato dicálcico  $\text{CaHPO}_4$  (soluble en citrato de amonio). Se entiende por "ácido fosfórico asimilable" de un fertilizante fosfatado la cantidad de fósforo, calculado como  $\text{P}_2\text{O}_5$ , que es soluble en determinadas condiciones.

Los métodos para determinar el ácido fosfórico asimilable han sido normalizados por la Asociación de Químicos Agrícolas Oficiales. Los análisis más importantes son los que dan la solubilidad en agua y en solución neutra de citrato de amonio. La solubilidad en agua se determina por agotamiento fraccionado con cantidades pequeñas sucesivas de agua fría. Después se determina el fosfato soluble en solución neutra de citrato de amonio, el ácido fosfórico asimilable es la suma del ácido fosfórico soluble en agua y del soluble en citrato de amonio.

En Europa, la solubilidad en el agua se determina a veces por extracción con gran cantidad de agua. La solubilidad en citrato de amonio se determina en solución alcalina de citrato de amonio (Petermann).

La elección del citrato de amonio como disolvente es puramente empírica, ya que la cantidad aprovechable de fosfatos en el suelo puede variar mucho de un tipo de suelo a otros. La expresión "ácido fosfórico asimilable" no indica la disponibilidad real para todos los cultivos en todas las condiciones de los diversos suelos.



## ROCA FOSFORICA

Los huesos de animales fueron usados por años como fuente de fosfato, y su valor en la Agricultura ha sido reconocido universalmente. Este su ministro es inadecuado para satisfacer la creciente demanda de la industria de los fertilizantes, y el uso del producto mineral se ha vuelto una necesidad, afortunadamente los fosfatos minerales existen en enormes cantidades suficiente para siglos de uso.

Pocas substancias son tan importantes para la vida vegetal y animal que los fosfatos, sus compuestos son esenciales para las funciones de energía de todos los sistemas vivientes y para la formación de huesos y dientes. Los animales obtienen su fosfato comiendo plantas y otros animales, o domésticamente de suplementos alimenticios; los vegetales obtienen su fosfato del suelo. El uso más importante del fosfato para el hombre es para fertilizantes, sin embargo él también es un gran consumidor de fosfatos químicos industriales.

### Caracterización.

Se denomina roca fosfórica a los minerales de fosfato de calcio naturales, provenientes de formaciones geológicas diferentes, lo que ocasiona grandes diferencias en cuanto a composición y textura cristalina. Los principales minerales presentes en la roca fosfórica son las apatitas, tales como la fluorapatita, hidroxapatita, carboapatita y cloroapatita en menor grado. Se considera que el principal componente es fluorapatita. La cual tiene las siguientes características:

Su fórmula química se expresa de cualquiera de las siguientes formas:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ;  $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ ;  $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2$ ;  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6\text{CaF}_2$ .

Peso molecular: 1008.615 (1009)

Composición teórica elemental: Ca, 39.74%; - O, 38.07%; P, 18.42%; F 3.77%.

Composición teórica de los principales componentes:  $\text{CaO}$ , 55.60%;  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 42.21%; F, 3.77%.

Las especies del grupo apatita cristalizan en el sistema hexagonal, pero todas muestran, ya sea por las caras subordinadas, o por figuras de ataque químico, que pertenecen a la clase tripiramidal.

Cristales que varían de prismáticos largos a cortos y tabulares. También globulares y reniformes, con una estructura fibrosa o imperfectamente-columnar; macizo, estructura granular a compacta.

Crucero: imperfecto. Fractura concoidea e irregular. Quebradizo.  $H = 5$ , algunas veces 4.5 - cuando macizo.  $G = 3.17-3.23$  en cristales. Lustre vítreo, tirando a subresinoso. Raya blanca. Color generalmente verde mar, verde azulado; con frecuencia azul violeta; algunas veces blanco; ocasionalmente amarillo, gris, rojo, rojo sangre y moreno. - Transparente a opaco. Ópticamente -. Birrefringencia baja.  $w = 1.632-1.648$ ,  $\epsilon = 1.630-1.643$ .

Al soplete, en las pinzas, se funde con dificultad en los bordes ( $F=4.5-5.0$ ), dando a la flama color verde azulado pálido (ácido fosfórico). -

Se disuelve en ácidos clorhídrico y nítrico, dando con el ácido sulfúrico un copioso precipitado de sulfato de calcio; la solución de ácido nítrico diluido da algunas veces un precipitado de cloruro de plata al agregar nitrato de plata. La mayoría de las variedades dan una ligera reacción de flúor, cuando se calientan en un tubo cerrado con bisulfato de potasio.

La apatita puede prepararse artificialmente fundiendo fosfato de sodio con fluoruro de calcio o cloruro de calcio.

Los cristales de la apatita son algunas veces enormes, uno de Buckingham pesó 550 libras y midió 72 pulgadas de circunferencia. La apatita recibió su nombre de Werner por *ἀπατάειν*, engañar, ya que mineralogistas más antiguos se habían referido a ella como aguamarina, crisolita, amatista, fluorita, turmalina, etc.

La red cristalina de la apatita hace posible que tenga dentro de los espacios latílicos uno o más radicales substituidos, pudiendo contener además constituyentes diversos como carbonatos de calcio, óxidos de fierro y aluminio, sílice, magnesio, metales alcalinos y trazas de diversos elementos.

Además de los fosfatos minerales definidos, incluyendo la apatita normal, fosforita, etc., hay también extensos depósitos de fosfatos amorfos y coloidales, que consisten en gran parte de "fosfato de hueso" ( $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ), de gran importancia económica, aunque no tienen una composición química de-

finida y, por lo tanto, no pertenecen estrictamente a la mineralogía pura. A éstos pertenecen los nódulos fosfáticos, coprolitas, capas de hueso, guano, etc. El guano es fosfato de hueso de cal mezclado con los fosfatos hidratados y generalmente con algo de carbonato de calcio y con frecuencia un poco de magnesio, alúmina, fierro, sílice, yeso y otras impurezas.

### Ocurrencia.

Los fosfatos ocurren en todas las rocas ígneas y sedimentarias, y en todas las aguas dulces y saladas. El contenido promedio en rocas es de 0.1- a 0.2% de  $P_2O_5$ , como lo documentó McKelvey (1973). Cerca de 200 minerales contienen más de 1% de  $P_2O_5$ . Sin embargo la roca ígnea más importante es la fluorapatita, conteniendo cerca de 42%  $P_2O_5$  y 3.8% F; en rocas sedimentarias el mineral más importante es la francolita, un carbonato fluorapatita conteniendo arriba de 2% de  $CO_2$  molecular. Ambas están en la familia mineral de las apatitas.

Aunque los fosfatos ocurren en casi todas las rocas, la recuperación económica está limitada a los depósitos donde la concentración natural del mineral fosfatado ha acontecido. Ocasionalmente la concentración natural es suficientemente grande que el material puede ser usado tal como es extraído, generalmente sin embargo el mineral es de bajo grado y deberá ser concentrado.

La roca fosfórica se encuentra en una extensa variedad de formas y bajo tal diferencia de condiciones que no es imaginable que todos los depósi

tos tengan un modo común de origen. Posiblemente - algo de los más pequeños depósitos son resultado - de una segregación por aguas meteóricas de materia fosfática de rocas ígneas. Los depósitos mas grandes, no obstante, son usualmente directa o indirectamente trazas de residuos animales.

La razón de la preservación de fosfatos durante épocas geológicas ha sido explicado por Mansfield. El postula que el flúor es un constituyente esencial de la roca fosfórica y guarda de mantener la estable e insoluble. Esto es confirmado por la necesidad de desfluorinación para incrementar su solubilidad antes de usarse en fertilizantes. La actividad volcánica acontecida aproximadamente en la misma época en los Estados Unidos, tal como la deposición de fosfatos primarios. La desusada cantidad de flúor asociado con gases volcánicos estuvo disponible en suficientes cantidades para combinarse con el fósforo y producir un fosfato insoluble exhibiendo un alto grado de permanencia.

Geográficamente la roca fosfórica está extensamente distribuida sobre la tierra y ocurre en lugares en excesivamente grandes depósitos. Su valor como fertilizante es tan grande que forma una muy importante partida del comercio mundial.

### Distribución y usos.

La roca fosfórica es producida en 31 países. La fig. 1 es un mapa del mundo mostrando la localización de la mayor producción actual de roca fosfórica, tanto como la localización de algunos de los mayores depósitos de fosfato conocidos toda

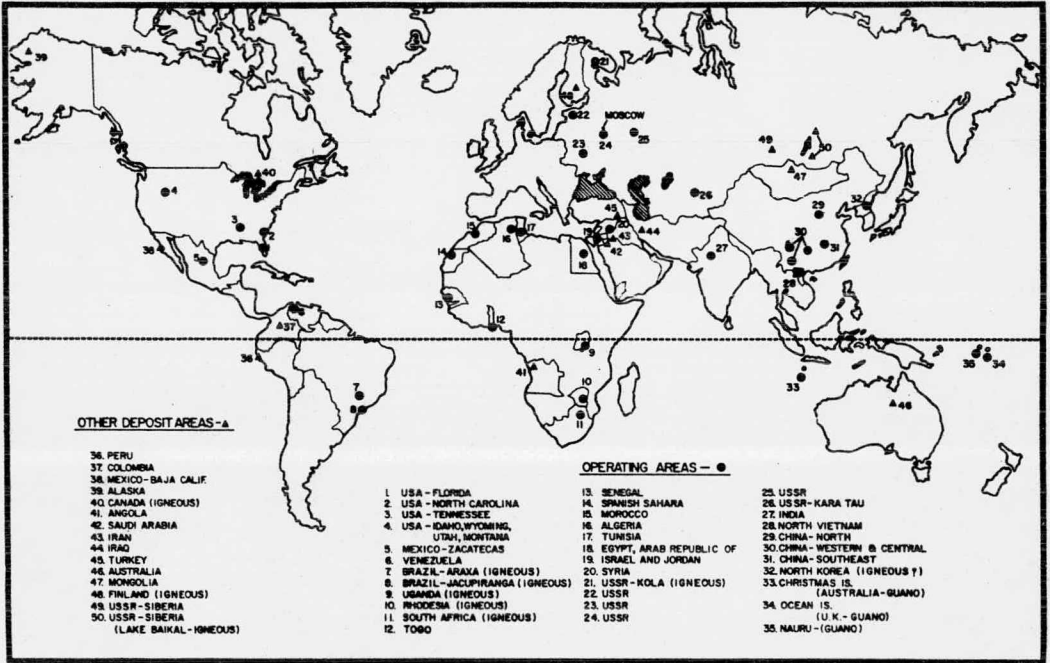


Fig. 1. Localización de las áreas de mayor producción de roca fosfórica en el mundo y localización de algunos de los depósitos conocidos aún no en operación.

Clave:

- Areas en operación.
- ▲ Areas aún no en operación.

vía no en producción.

La producción mundial de cada uno de los años de 1967-71- es mostrada en la tabla 1. En 1973 la producción mundial ha crecido hasta casi 98 millones de toneladas métricas.

Los fertilizantes consumen cerca de 90% de la producción mundial de roca fosfórica; la mayor parte del resto es procesada en horno eléctrico para obtención de fósforo elemental, la importante materia prima para la elaboración de fosfatos industriales.

Tabla 1. Producción mundial de roca fosfórica.

	Miles de toneladas métricas					
	1968	1969	1970	1971	1972	1973
Europa Occidental	90	100	100	79	94	113
Francia	22	31	31	19	19	20
Alemania Occidental	68	69	69	60	75	93
Europa Oriental	14,880	16,290	17,950	19,100	19,750	21,580
Polonia	60	59	30	-	-	-
U.R.S.S.	14,820	16,230	17,920	19,100	19,750	21,580
Norte América	37,022	34,223	35,143	35,277	37,040	38,226
E.U.A.	37,022	34,223	35,143	35,277	37,040	38,226
Centro América	140	144	188	119	152	129
Curazao	93	111	141	61	89	69
México	47	33	47	58	63	60
Sur América	213	198	219	211	268	268
Brasil	150	147	176	180	236	198
Colombia	10	10	12	6	6	10
Venezuela	53	41	31	26	26	60
Africa	18,633	18,161	19,444	20,929	23,834	27,304
Argelia	307	412	500	518	527	608
Egipto	600	479	537	600	500	500

Continúa Tabla 1.

	Miles de toneladas métricas					
	1968	1969	1970	1971	1972	1973
Marruecos	10,512	10,665	11,399	12,013	14,468	16,564
Rhodesia	80	72	85	105	110	120
Senegal	1,270	1,201	1,128	1,543	1,425	1,752
Sudafrica	1,119	1,246	1,247	1,226	1,450	1,300
Sahara Español	-	-	-	33	25	690
Tanzania	-	-	-	-	36	30
Togo	1,375	1,473	1,508	1,715	1,928	2,272
Túnez	3,361	2,600	3,024	3,162	3,387	3,473
Uganda	9	14	16	15	15	18
Asia	4,331	5,159	5,432	5,696	6,108	7,216
Rep. Popular Chi na	1,000	1,400	1,700	2,200	2,600	2,750
Islas de Navidad	1,142	1,150	1,089	991	1,074	1,493
India	7	78	172	243	217	136
Israel	730	990	880	900	800	750
Jordania	1,162	1,097	891	528	694	1,086
Corea del Norte	250	240	240	275	330	350
Siria	-	-	-	10	112	250
Vietnam del Norte	40	201	457	550	280	400
Oceanía	2,787	2,777	2,634	2,493	1,853	3,066
Australia	5	19	14	7	1	1
Islas Nauru	2,254	2,193	2,114	1,867	1,340	2,323
Islas Ocean	528	565	506	620	512	742
Total Mundial	78,096	77,052	81,110	83,904	89,097	97,902



Definiciones de términos usados en la industria de los fosfatos.

Roca de fosfato. Comúnmente llamada "roca" en depósitos sedimentarios y "apatita" en depósitos ígneos. Esas expresiones incluyen cualquier material extraído, o extraído y beneficiado flúor - fosfato de calcio usado como materia prima para la siguiente etapa de manufactura.

La mayor parte de la roca de fosfato si es beneficiada o no es un material finamente molido.- La expresión roca de fosfato no tiene relación con su contenido de fosfato. Por ejemplo, la roca de fosfato de Idaho usada en la producción de fósforo contiene cerca de 24% de  $P_2O_5$ , mientras que la de Marruecos puede contener 36.6% de  $P_2O_5$ .

Fosforita. Un depósito de fosfato directa o indirectamente, de origen sedimentario, el cual es de interés económico.

Grado de la roca de fosfato. El contenido de fosfato de calcio de la roca de fosfato es expresado en las diferentes áreas del mundo por uno de los siguientes términos:

- |                               |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| BPL (Fosfato de hueso de cal) | $P_2O_5$ (Pentóxido de fósforo) |
| TPL (Trifosfato de cal)       | P (Fósforo-no usado comúnmente) |

Una ilustración de la relación entre ellos es la siguiente:

80% BPL = 80% TPL = 36.6%  $P_2O_5$  = 16% P

Unidades de peso.

Tonelada: o tonelada métrica = 2,205 lb.; -  
tonelada larga = 2,240 lb. usada fuera de E.U.A.; -  
tonelada corta = 2,000 lb. usada en E.U.A.

Mineral de la matriz. Usado naturalmente pa  
ra denotar la aparición de material fosfático mejo  
rado dentro de la roca de fosfato.

Acido de proceso húmedo. Es ácido fosfórico  
producido por tratamiento de la roca de fosfato -  
con ácido. Este es llamado algunas veces ácido ver  
de.

Acido grado alimenticio. Es un ácido fosfó-  
rico muy puro producido de fósforo elemental.

### Proceso.

La roca fosfórica es procesada comercialmente  
en tres formas:

#### a) Tratamiento de acidificación

1) Con ácido sulfúrico para hacer: superfosfato  
normal, superfosfato concentrado, ácido fosfórico-  
la base para la elaboración de fertilizantes de -  
fosfatos amónicos o fosfato de calcio para suple--  
mento alimenticio animal. El ácido fosfórico tam--  
bién es purificado para producción de industrias -  
químicas.

2) Con ácido nítrico para hacer fertilizantes -  
nitrofosfatados.

3) Con ácido clorhídrico para elaboración de -- ácido fosfórico, ha tenido sólo un uso limitado.

b) Tratamiento en el horno eléctrico

El tratamiento de horno eléctrico de la roca produce fósforo elemental el que es convertido grandemente en ácido fosfórico muy puro el cual es usado en la producción de semejantes industrias como las de fosfatos de sodio, calcio, potasio, y amoniaco. El ácido fosfórico es llamado de grado alimenticio cuando es además purificado.

c) Tratamiento físico simple

1) Es un molido fino para uso como fertilizante de aplicación directa a suelos ácidos.

2) Eliminación de flúor por calentamiento para producir fosfato de calcio para suplemento alimenticio animal.

3) Tratamiento de calor para la wavelita (fosfato de aluminio en Senegal) que produce fertilizantes y suplemento alimenticio animal.

4) Tratamiento de calor con rocas alcalinas u otro material alcalino para producir fertilizantes de fosfatos fundidos. El proceso tiene solamente un uso limitado.

### Geología

Los fosfatos de importancia económica aparecen en dos tipos de rocas ígneas y sedimentarias.

Depósitos de fosfatos en rocas ígneas. Cer-

ca del 15% de la roca de fosfato mundial ahora proviene de la extracción y beneficio de depósitos ígneos, pero este porcentaje decaerá tanto como la producción de depósitos sedimentarios se incrementa.

La apatita ígnea en cantidades relativamente pequeñas ha sido recuperada de vetas y de cuerpos del mineral magnetita donde aparece en menores cantidades.

Los depósitos importantes de apatita ígnea de interés comercial son encontrados en ciertos complejos intrusivos de rocas alcalinas. Ellos generalmente aparecen como una estructura circular con una extensión de área limitada (generalmente de 1 a 20 millas cuadradas). Comúnmente cerca del centro están las vetas y los cuerpos más grandes ricos en carbonatos (calcita, dolomita, siderita y ankerita) emplazados en una condición fundida o por procesos metasomáticos. Estos depósitos de carbonatos son llamados carbonatitas.

La apatita de interés económico puede estar en carbonatitas o en las rocas alcalinas localizadas fuera de la carbonatita central. En las carbonatitas, pueden estar en un manto de superficie enriquecido por el clima (intemperismo), o en la roca no curtida por la intemperie.

Los depósitos de la península de Kola son de gran tamaño. Una roca intrusiva cubre unas 460 millas en la que nefelina asociada con apatita es encontrada en espesores sobre los 600 pies y millas de largo. El mineral varía de 65 a 70% de apa

tita. Sobre los 2 billones de toneladas de este mineral son estimadas en reserva. La roca es removida a cielo abierto en la cantera durante los meses de verano y por operaciones subterráneas en el invierno. La apatita es quebradiza y se rompe más fácilmente y en tamaños más finos que la nefelina. - Esto es posible para hacer una separación por aglomeración diferencial. Una porción de este concentrado es tratado por flotación para producir un producto adecuado para la manufactura de superfosfato. La apatita cruda esta reportada en una clase de 30.06%  $P_2O_5$ , equivalente a 65.6% BPL; y el concentrado, 40.22%  $P_2O_5$ , equivalente a 87.88% BPL. - El concentrado es embarcado a Murmansk para su exportación.

Muchos otros depósitos de roca de fosfato - del tipo fosforita son conocidos, los más importantes están localizados en el distrito de Omutninsky provincia de Viatka, en Egorievsk, a casi 50 millas de Moscú; y en Syzran, Kineshma, y Sterlitamsk. Las más grandes reservas de roca de fosfato reportadas a la fecha en Asia están localizadas en la República de Kazak. El total de reservas en las áreas conocidas creen contener sobre  $1 \frac{1}{2}$  billones de toneladas de fosfato con un contenido de BPL entre 20 y 42%.

La petrología de estos complejos es grandemente variada, a menudo incluyen en extremo series cálcicas, sódicas y potásicas, pero una característica general es el enriquecimiento en elementos menores tales como flúor, fósforo, estroncio, bario, niobio, y el grupo del cerio de las tierras raras.

En asociación con las carbonatitas hay varios ejemplos de depósitos laborables de estos elementos. - Entre los últimos unos 9 depósitos de apatita han sido trabajados prósperamente en Sudafrica, Rhodesia, Uganda y Brasil y algunos otros parecen ser de importancia económica potencial.

En 1971 la producción de apatita de casi 13.5 millones de toneladas métricas vino de cuatro minas en U.R.S.S. (Kola), una en Uganda, una en Rhodesia, dos en Sudafrica, y tres en Brasil. En la tabla 2 aparecen datos sobre las operaciones de producción de apatita.

Tabla 2. Operaciones de apatita.

País	Miles de tons. mt.	% $P_2O_5$	Tipo de depósito
U.R.S.S.	12,000	17	Nefelina sienita
Sudafrica	1,100	7	Pyroxenita
Brasil	140	5	Carbonatita
Rhodesia	105	7	Carbonatita
Uganda	15	13	Carbonatita

Depósitos de fosfatos en rocas sedimentarias. Las fosforitas sedimentarias son de dos tipos, guano y perdigones.

Los depósitos de guano son de importancia histórica y aunque todavía contribuyendo en toneladas significativos sólo cuentan para un pequeño

porcentaje de la producción total. Los guanos resultan de la acumulación de excremento animal, primordialmente aves marinas y de esqueletos de las propias aves y de peces que constituyen su alimento. Ellos son ahora extraídos de tres islas, Nauru, Ocean y Navidad donde la producción combinada es casi 3.5 millones de toneladas métricas por año. Las islas de Navidad contienen los más grandes depósitos de roca tipo guano conocidos con reservas sobre los 200 millones de toneladas métricas.

Los guanos se localizan cerca de las playas donde se encuentran como depósitos de espesores variables. En las localidades donde no llueve mucho, el guano resulta muy rico debido a que el excremento depositado se seca rápidamente lo que evita su completa fermentación, y la escasez de lluvias reduce el arrastre y la pérdida completa de los elementos solubles. Los guanos recientes contienen urea, ácido úrico, uratos de amonio y de calcio, óxidos de sodio, calcio, magnesio, potasio y hierro, sulfatos, cloruros, carbonatos, materia orgánica y humedad en proporciones variables. A poco de ser expelidos se inicia la fermentación, las materias nitrogenadas y especialmente la urea dan origen a carbonato de amonio y una substancia denominada guanidina. Las substancias no nitrogenadas producen ácido carbónico, oxálico, y ciertos ácidos grasos que imparten al guano un olor característico y fuertemente amoniacal. A veces el fermento nítrico produce a expensas de la materia orgánica nitrogenada, ácido nítrico bajo la forma de nitrato de calcio principalmente.

La composición general de los guanos es muy variable: nitrógeno de 3 a 10%,  $P_2O_5$  de 9.4 a 18%, y óxido de potasio de 3 a 4%.

Los guanos fosfatados o fosfoguanos, se encuentran en localidades donde las lluvias son más frecuentes, las que lavan el depósito lixiviando las materias solubles, principalmente los compuestos de nitrógeno. Estos guanos son muy ricos en fosfatos. Su composición al igual que la anterior, es muy variable, los siguientes valores proporcionan idea de su composición: nitrógeno de 0.5 a 4.5%,  $P_2O_5$  de 36 a 68.6%.

Los guanos antes de su venta, se someten a un tratamiento con ácido sulfúrico con objeto de fijar el amoníaco, lo que evita su dispersión y solubiliza el fosfato al mismo tiempo. Al producto tratado se denomina guano disuelto. Si durante el tratamiento con ácido sulfúrico, se completa y fija su riqueza en nitrógeno por adición de sulfato de amonio, el producto se denomina guano compensado. El guano se expende en forma de polvo fino y homogéneo, conteniendo aproximadamente de 5 a 9% de nitrógeno y de 6.5 a 8% de  $P_2O_5$ . Tanto los compuestos de nitrógeno como de fósforo son solubles y por lo tanto asimilables.

Los más grandes depósitos de fosfato son fosforitas de perdigón. Estas están en formaciones marinas comúnmente asociadas con dolomita o piedra caliza. Ellas proporcionan sobre el 80% de los requerimientos de roca de fosfato mundial y esta proporción se incrementará en lo futuro. Como previamente anotamos el fosfato está presente como el mi



neral francolita, un carbonato fluorapatita. En 1870, este mineral fué llamado colofano, y fué creído isotrópico. Subsecuentemente fué encontrado ser anisotrópico conforme al mineral francolita. Desafortunadamente, la palabra colofano todavía aparece en la literatura moderna.

La francolita de las fosforitas de perdigón fué originalmente emplazada como pequeños gránulos, y la mayor parte de ellas está aún en esa forma. Estas son comúnmente en forma ovoide aunque algunos perdigones de esqueletos, tales como conchas rotas, pueden ser extendidas. Emigh describe seis tipos de perdigones. En cada una de las camas de perdigones son casi del mismo tamaño, pero en camas diferentes pueden ser de diferente tamaño. Los tamaños de los perdigones en algunas fosforitas es mostrado por Emigh (1967); un promedio está en el rango de 0.25 a 0.35 mm. Emigh cree prácticamente que todos los perdigones representan gránulos de primitiva aragonita de diverso origen, más tarde fosfatizadas por iones fosfato en agua de mar.

Bajo ciertas condiciones atmosféricas, el fosfato de los gránulos puede trasladarse y situarse en otra parte. Los ejemplos incluyen la roca blanca de Tennessee, la roca dura del norte de Florida y las partes no granulares de las fosforitas de islas de la Reina, Australia.

Las formaciones marinas altamente fosfatizadas pueden ser muy grandes en extensión areal. Por ejemplo, la formación Fosforia de Montana, Idaho - Wyoming, Utah, y Nevada originalmente cubierta es 135,000 millas cuadradas y está siendo extraída en

varios lugares a lo largo de una zona de 450 millas a través de esta área.

El espesor de una capa de fosforita puede variar de unas pocas pulgadas a decenas de pies. Lateralmente, cualquier capa puede mantener casi igual espesor y contenido de fosfato por arriba de varias decenas de millas.

El contenido de fosfato de una capa de fosforita puede extenderse desde un poco porcentaje de  $P_2O_5$  hasta prácticamente perdigones sólidos de francofilita de casi 35% de  $P_2O_5$ . Los hidrocarburos café obscuro a negro comúnmente están en las capas de fosforita junto con cantidades variable de material de detrito (en gran extremo cuarzo). Semejantes capas pueden también ser referidas como pizarras negras. El horsteno está comúnmente asociado con las fosforitas, algunas veces en la matriz conteniendo los gránulos de fosfato, pero más comúnmente como capas marinas delgadas o gruesas localizadas estratigráficamente cercana a la fosforita arriba o abajo. En el famoso horsteno Rex de la formación Fosforia del oeste de los Estados Unidos, el horsteno parece ser derivado de espinas de esponjas (esqueletos) silíceos. Esto también es verdadero de las delgadas capas de horsteno asociado con las fosforitas del centro de Tennessee.

Sheldon describe, para la formación Fosforia, la teoría de corrientes oceánicas de pozos profundos depositando el fosfato sobre y cerca de la plataforma marina continental exterior. Esta teoría ha sido aplicada en otras partes en el mundo. No todos creen que esta condición sea neces-

saria para la deposición de formaciones marinas fosfáticas de interés económico, pero generalmente hay un común acuerdo en que el movimiento del agua de mar es necesario para suministro de los fosfatos.

Las fosforitas aparecen ampliamente distribuidas en toda la historia geológica. Un registro de algunas reservas mundiales de roca de fosfato se muestran en la tabla 3, pero no representan las reservas totales disponibles bajo condiciones corregidas. De hecho, las reservas mundiales de roca son para propósitos prácticos ilimitadas (Emigh, 1972).

Tabla 3. Reservas reportadas de roca de fosfato, a menos que de otro modo se indique se muestran como mineral, en países escogidos.

País	Area	Cantidad (*)	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Comentarios
E.U.A.	Estados de Oeste	3,000-23,400 t.c.		
	Florida	3,000 t.c.		
	Carolina del Norte	6,000 t.c.		
Marruecos		20,000		
U.R.S.S.		11,000		Ignea y de gránulos
Sahara Español		1,600		
Sudafrica	Phalabora	1,400		Ignea
Argelia	Djebel Onk	500		
Siria		420		24-25 Mineral
Jordania		265		25 Mineral
Mongolia		500		19-30 Mineral
Australia	Islas de la Reina	2,500		17 Mineral
Perú		10,000		
Vietnam Norte		300- 1,350		23-42 Mineral
Egipto		265		
Arabia Saudita	Turayf	1,077	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+10 Mineral
Túnez		460		

Continúa tabla 3.

País	Area	Cantidad (*)	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Comen- tarios
Senegal	Taiba	53	
	Thies	50	Wavelita
Iraq		2,000	·18 Mineral
Uganda	Sukulu	50	
Togo		50	
Islas Navidad		200	Guano
Nauru		40	Guano

(\*) Todas son fosforitas de perdigón a menos que de otro modo se designen. Las cantidades están en millones de toneladas métricas excepto donde se muestran toneladas cortas.

Los depósitos de fosfato de interés económico, en rocas ígneas o sedimentarias, son difíciles de reconocer en el campo. Comúnmente, hasta el discreto cristal de apatita, o el pequeño gránulo de fosforita, no pueden ser identificados positivamente. Pero una simple prueba de campo puede ser posible, colocando una gota de ácido (sulfúrico, nítrico, o clorhídrico, no más débil que 20% de concentración aproximadamente en volumen) sobre el área cuestionable con un gotero medicinal y después agregando un pequeño cristal o una pequeña cantidad de polvo, de molibdato de amonio desde el extremo de una hoja de cuchillo. El rápido desarrollo de un color amarillo brillante indica fosfatos. Esta prueba de campo es muy sensitiva pero el resultado positivo, sin embargo, no significa que un depósito comercial ha sido encontrado.

#### Minería y beneficio.

Cerca del 20% de la producción mundial de roca de fosfato en 1971 fué extraída por métodos subterráneos, dividida entre casi 8.4% en la U.R.S.S., 7.2% en Marruecos, 3.5% en Túnez, y menores cantidades en Egipto y el estado de Montana en los EUA. En Marruecos y Túnez la extracción subterránea emplea el método de bóvedas apuntaladas por pilares de madera. El mineral relativamente blando no requiere barrenado y explosión pero grandes cantidades de postes de madera son usados para impedir la caída de placas del techo y derrumbes. La extracción subterránea de la -

península de Kola en la URSS el mineral es obtenido en subniveles abiertos.

La mayor parte de la producción mundial de roca de fosfato es extraída a cielo abierto por la simple razón que es el camino menos costoso para trasladar grandes volúmenes de material (sobre carga y mineral). Los costos unitarios son grandemente afectados por el espesor y dureza de la sobrecarga. Así grandes equipos con bajos costos de operación permiten quitar sobre carga de mayor espesor. La sobre capa y el mineral de fosfato pueden ser trasladados por: palas, camiones, excavadoras, tuberías de lodos, grúas de cangilón y de mandíbula, etc.

En el presente hay cuatro áreas de producción de apatita, que producen cantidades substanciales. En el área de Kola de la URSS, el mineral no curtido por la intemperie de nefelina y sienita conteniendo de 16 a 18% de  $P_2O_5$  es triturado, molido y puesto a flotación. La producción actual es casi 12 millones de toneladas métricas por año conteniendo 39% de  $P_2O_5$  (1972).

En sudafrica la producción de apatita no curtida por la intemperie de pyroxenita en el complejo de Phalabora es triturada, molida y puesta a flotación para producir un concentrado de casi 36% de  $P_2O_5$  del mineral con 4% de  $P_2O_5$ . La producción es 1.1 millones de toneladas métricas por año de roca (concentrada). En un tiempo (1965), la producción provenía de un mineral conteniendo 10.5% de  $P_2O_5$ . Más tarde, la fuente del mineral fué cambiada por un material de pyroxenita de más bajo grado

que promedia casi 7% de  $P_2O_5$ .

En la mina de Jacupiranga en Brasil, las operaciones de extracción son sobre una carbonátita no curtida por la intemperie conteniendo 5% de  $P_2O_5$ . El beneficio consiste de la trituración, molido, flotación y se obtiene una apatita concentrada conteniendo de 36 a 38% de  $P_2O_5$ . La producción actual es 150,000 toneladas métricas por año - (1972).

En el complejo alcalino de Dorowa en Rhodesia, el material de la superficie curtida por la intemperie es extraído con casi 7% de  $P_2O_5$ . La planta de beneficio lava, muele y pone a flotación el mineral hasta producir casi 90,000 toneladas métricas por año de apatita concentrada.

Los principales fosfatos de Florida EUA son la variedad en forma de guijas y la roca dura. La primera es la más importante desde el punto de vista de la producción en EUA desde 1905.

El fosfato en forma de guijas se explota a cielo abierto. Está cubierto por una capa que varía entre 5 y 30 pies de espesor, formada por tierra arenosa, arcilla y grava, que se extrae por medio de grúas eléctricas móviles con capacidad hasta de 1,500 toneladas métricas por hora, ver fig. 2.

Después de quitar el material superficial, se extrae con una draga la matriz subyacente, que contiene las guijas de fosfatos y los finos incluidos en arcilla y arena. El espesor de esa matriz -

varía entre 6 y 25 pies. En la superficie se vierte el material en una depresión hecha por la draga. Chorros de agua a presión alta desintegran la matriz y la convierten en una papilla que contiene 20 a 30% de sólidos y es bombeada en tubería de 12 a 16 pulgadas hasta un lavador y una instalación de recuperación.

Roca lavada: 1/16 a 1 pulgada. Las partículas de tamaño superior a 1/16 de pulgada, a las que se da el nombre de roca lavada, comprenden entre 15 y 85% del fosfato de una mina, según la naturaleza del yacimiento. Estas partículas son separadas del resto de la papilla por una serie de tamices vibratorios con chorros de agua en la operación del cribado húmedo. Las guijas más gruesas de fosfato son separadas de las más pequeñas por medio de un cribado, porque suelen contener menos  $P_2O_5$ .

Concentrado de flotación: -48 a +150 mallas. Las partículas de fosfato y arena de tamaño inferior a 1/16 pulgadas hasta + 150 mallas son separadas de la arcilla y de casi todos los fosfatos coloidales de calcio, fierro y aluminio por medio de hidroseparadores o conos holandeses. El fosfato y la arena se depositan en el fondo, del cual son extraídos continuamente para someterlos a nuevos lavados y a la clasificación por tamaño con rastriillos, clasificadores de espiral y clasificadores Fahrenheitwald. El producto lavado, que comprende partículas de -16 a +150 mallas, da una fracción principal de -48 a +150 mallas, que se envía a la planta de flotación, y una fracción de -16 a +48 mallas, que se envía a la planta de aglomeración.

El material de flotación húmedo se mezcla con ácidos grasos, hidróxido de sodio y combustóleo. De cuando en vez hay que hacer ligeros ajustes en la cantidad de reactivos añadidos a medida que cambian las propiedades físicas y químicas del material de alimentación. En las celdas de flotación, las partículas de fosfato revestidas de petróleo se unen a las burbujas y ascienden a la superficie de la que se recogen. La arena, no revestida de petróleo se descarga continuamente en el fondo.

Otro método que exige menos celdas, vigilancia, y ajustes menos frecuentes en la medida de los reactivos, es la flotación en dos pasos. Se hace pasar por las celdas de flotación una carga grande que da como resultado un fosfato menos concentrado en el primer paso. Luego se somete el producto a un segundo paso de flotación, para lo cual se trata primero con ácido sulfúrico diluido, que elimina la mayor parte de los compuestos químicos con que están revestidas las partículas de fosfato, luego se lava el material para eliminar el lodo del petróleo que sube a la superficie. Al producto desludado se añaden aminas de ácidos grasos superiores, como las de Armeens. También pueden usarse aminas derivadas de la colofonia y compuestos cuaternarios de amonio. Estas aminas se usan en medio ligeramente alcalino en presencia de un reactivo que forma espuma, como aceite esencial de pino o algunos de los isoalcoholes con cinco o seis átomos de carbono. Estos reactivos recubren las partículas de arena, de modo que en la celda de flotación la arena flota y los fosfatos se descargan continuamente por el fondo.



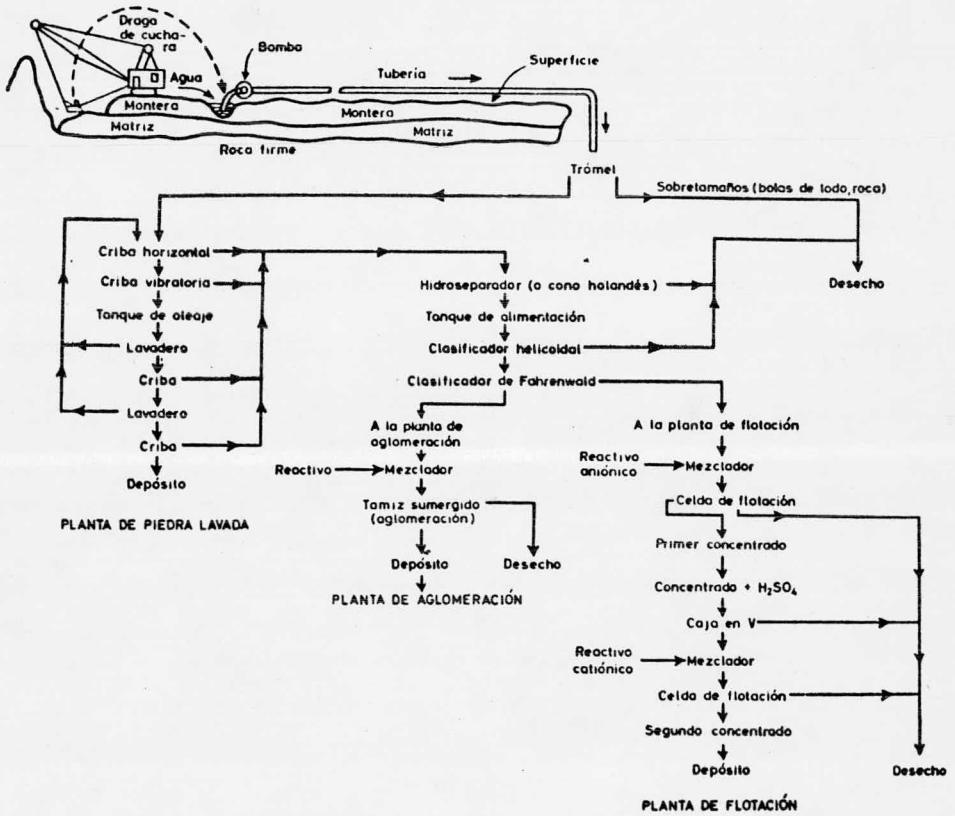


Fig. 2. Operaciones de minería de fosfato en guijas-de Florida.

Aglomeración: -16 a +48 mallas. La fracción más gruesa de fosfatos, con un tamaño entre -16 y +48 mallas, es demasiado pesada para que la separación por flotación sea eficaz. Puede tratarse con una mezcla de ácidos grasos, hidróxido de sodio y combustóleo, en cantidad análoga a la usada en la flotación. Los reactivos vuelven a recubrir las partículas de fosfato que tienden a aglomerarse de bajo del agua. Si la alimentación selectivamente tratada con el aceite de petróleo se pone en un tamiz de 16-20 mallas sumergido e inclinado unos 50°, las partículas aglomeradas de fosfato, mayores, ruedan a lo largo del tamiz mientras que la arena pasa a través de las mallas de éste. La separación eficaz de la arena y el material grueso de fosfato se obtiene por este sencillo procedimiento sobre mesas vibratorias de Wilfley. También pueden usarse clasificadores de Humphrey en espiral para recuperar la fracción de fosfato grueso selectivamente aceitado separándolo de la arena gruesa.

Yacimientos de fosfato de Tennessee. Aunque en Tennessee se encuentran tres tipos de fosforita, parda, azul y blanca, en la actualidad sólo tiene importancia la primera. Los yacimientos de fosforita parda están situados cerca de Nashville, Mount Pulaski y Gallatin, en la parte central y meridional de Tennessee.

La roca parda o "matriz" consta de guijas en forma de placas, terrones y roca con estructura de panal, junto con masas de arcilla blanca y arena fosfática que contiene 20-30% de humedad. La cantidad de material que recubre el mineral suele ser pequeña y su espesor máximo es de 20 pies. La-

matriz tiene una profundidad que varía entre unas cuantas pulgadas y unos 15 pies. En el fondo de la matriz se encuentra caliza. En esta hay cortes o "canales de drenaje" cuyo ancho varía entre 1 y 30 pies o más. Estos canales suelen estar llenos de fosfato de alta calidad y arena fosfática. El material que recubre la matriz se extrae con dragas y la matriz se carga sobre camiones que la llevan hasta una instalación de lavado.

Al principio, las operaciones mineras tenían por objeto producir solamente fosfatos en terrones con un contenido de 34-35% de  $P_2O_5$ . Después, se extrajo el fosfato en partículas de tamaño aproximado al de la arena. Las cualidades que hoy se extraen para hacer superfosfato tienen de 31 a 35% de  $P_2O_5$ ; los fosfatos que se aplican directamente al suelo tienen 30% de  $P_2O_5$ , y el material con 23% de  $P_2O_5$  se utiliza para la producción de fósforo en el horno eléctrico.

Todas las compañías siguen el procedimiento de explotación a cielo abierto por excavación, la matriz transportada por camiones se vacía en pozos de remojo, donde el agua ayuda a separar la arcilla asociada a la mayor parte de la matriz. Esta se bombea a plantas de lavado, y la arcilla y el material pobre en fosfato se separan de él por medio de lavadores, cribas, hidroseparadores y ras-trillos.

Con frecuencia se producen tres productos, que consisten en material de -22 a +100 mallas, -100 a +200 mallas, y el material no triturado mayor de 22 mallas. Si se desea producir solamente -

fosfato para tratamiento en el horno, se trituran menos las guijas y se lava y clasifica menos el material de mejor calidad. Lo que interesa es conseguir una recuperación elevada más que un producto de alta calidad.

Algunas compañías someten la fracción de tamaño comprendido entre -100 y +175 mallas a flotación con el fin de mejorar su calidad.

Yacimientos de fosfato del oeste. Los yacimientos de fosfato más grandes conocidos en todo el mundo se encuentran en los estados de Idaho, Utah, Montana y Wyoming. Estos yacimientos contienen un tonelaje enorme de fosfatos de buena calidad apropiados para la fabricación de superfosfato normal y triple por el procedimiento húmedo. Hay también grandes cantidades de fosfatos menos ricos que pueden tratarse para obtener productos concentrados por medio del horno eléctrico o alto horno.

Debido a la inaccesibilidad de muchos yacimientos, al elevado costo del transporte hasta los grandes mercados, a la insuficiencia de suministro de energía eléctrica y de los compuestos químicos necesarios y a la demanda local limitada de fertilizantes, se ha retrasado bastante la explotación de los extensos yacimientos de fosfato del oeste de EUA. Sin embargo, la construcción de nuevas carreteras y ferrocarriles, el aprovechamiento de nuevas fuentes de energía eléctrica y los nuevos perfeccionamientos tecnológicos contribuirán a aumentar la actividad en la explotación de estos yacimientos.

La formación de los yacimientos de fosfatos actualmente con posibilidades económicas es de origen marino y consta de arenisca fosfática de color pardo amarillento, esquistos fosfáticos de color pardo o negro y caliza de color entre pardo y oscuro. La capa más rica de fosfato tiene un espesor de 4 a 7 pies en extensas zonas y el contenido de ácido fosfórico varía entre 26 y 37%. Se emplea la extracción subterránea y a cielo abierto. Algunas de las minas actualmente explotadas a cielo abierto contienen de 60 a 75 pies de material sobre-  
puesto. Casi todos los yacimientos del oeste tienen que explotarse selectivamente para evitar la mezcla de fosfatos de baja calidad con material más rico. En algunas minas no se beneficia el mineral por lavado y flotación por falta de agua.

Los yacimientos de fosfatos del Sahara Español fueron descubiertos en 1947, pero no se conoció su gran importancia hasta 1962, año en que fué creada la Empresa Nacional Minera del Sahara, S.A. (ENMINSA), cuyos trabajos permitieron asegurar la existencia de fosfatos explotables económicamente. Estos yacimientos se extienden por Imeslenguen y Bu-Craa. En estos últimos los fosfatos se encuentran a 25-40 m de profundidad, ocupando una extensión de 268 Km<sup>2</sup>. Su capacidad es de 953 millones de metros cúbicos, equivalentes a 1,700 millones de toneladas.

En la primera fase de explotación se piensan extraer unos tres millones de toneladas anuales de producto concentrado, para lo que se tendrán que remover unos diez millones de metros cúbicos de terreno por año.

La explotación se realiza a cielo abierto, y para el transporte del mineral hasta los barcos se instala una cinta transportadora de 98 Km de longitud.

En los depósitos de fosfato de Oron en Israel, los gránulos de fosfato están asociados con roca carbonatada blanda; el grado del mineral es casi 24% de  $P_2O_5$ . La escasez de agua originalmente condujo al beneficio por separación con aire. Más tarde la flotación fué probada, pero ambos procesos aún producen concentrados de relativamente bajo grado, por ejemplo casi 30% de  $P_2O_5$ . Luego en 1965 el beneficio fué cambiado a un proceso de calcinación el cual produce ahora un concentrado de 35% de  $P_2O_5$ .

#### Industria de los fertilizantes fosfatados.

Los fertilizantes consumen 90% de la producción mundial de roca. El futuro de la industria de la roca de fosfato está por lo tanto directamente relacionado al futuro de los fertilizantes fosfatados; en consecuencia es pertinente que cualquier descripción de la industria de la roca sea enlazada con comentarios sobre la industria de los fertilizantes.

La tabla 4 muestra el uso mundial de fertilizantes fosfatados por regiones.

Tabla 4. Consumo de fertilizantes fosfatados ( $P_2O_5$ )

Millones de Toneladas de  $P_2O_5$

Región	1965 Real		1971 Real		1975 Pronóstico		1980 Pronóstico	
	Demanda total	Demanda total	Crec. anual 65-71	Demanda total	Crec. anual 71-75	Demanda total	Crec. anual 71-80	
<b>Reg. Desarrolladas</b>								
Norte América	3.4	4.6	5.1%	5.7	5.2%	6.8	4.2%	
Europa Occidental	4.3	5.5	4.1	6.1	2.5	6.8	2.3	
Europa Oriental	2.6	4.5	9.4	5.8	6.3	7.4	5.6	
Total*	12.3	16.6	5.2	19.8	4.4	23.5	3.8	
<b>Reg. en desarrollo</b>								
Asia†	0.5	1.2	16.6	1.8	10.1	2.4	7.8	
Africa	0.2	0.3	12.8	0.4	6.1	0.5	4.6	
Latino América	0.5	0.9	13.0	1.4	9.9	1.8	7.0	
Total	1.1	2.5	14.7	3.6	9.6	4.6	7.1	
Asia Comunista	0.3	0.7	14.4	0.9	8.6	1.2	6.8	
Total Mundial	13.7	19.8	6.4	24.3	5.2	29.3	4.4	

(\*) Incluye Oceanía, Japón, Israel, y Sudáfrica.

(†) Con exclusión de Asia Comunista (República Popular China, Vietnam del Norte, y Corea del Norte).

Estados Unidos es el más grande productor y usuario de fertilizantes en el mundo y es líder en desarrollo de nuevos tipos de fertilizantes y sus usos. Particularmente en los últimos diez años ha habido un rápido cambio a los fertilizantes mixtos y de más alto grado, en ambos tipos gránular y líquido. La tendencia mundial también es en esta dirección, Como apuntamos primero, cualquier roca de fosfato, ígnea o sedimentaria, puede ser usada para obtener cualquiera de los productos finales requeridos por el hombre; sin embargo, la economía ayuda a gobernar la selección. La capacidad de molido y la reactividad influyen en los costos. Por ejemplo, los cristales de fluorapatita en apatitas ígneas son más densos que los cristales de francolita de las fosforitas de gránulos. La apatita ígnea es por lo

tanto, no tan fácil de moler ni es tan reactiva en ácido. A la inversa, la apatita ígnea no tiene el contenido de hidrocarburos los cuales generalmente aparecen en las fosforitas de gránulos y los cuales pueden imponer una pena durante la acidificación.

Douglas y Harre (1972) presentaron tablas 5, 6 y 7 sobre la capacidad de oferta estimada para la producción de  $P_2O_5$  usado como fertilizante.

Tabla 5.  $P_2O_5$  estimado de la capacidad de oferta valorada por regiones.

	Millones de toneladas métricas de $P_2O_5$								
	1965	1967	1968	1969	1971	1972	1974	1975	1977
Norte América	4.80	7.27	7.36	7.24	6.98	7.24	7.76	7.71	7.66
Lat. América	0.23	0.24	0.32	0.70	0.85	0.85	0.96	0.96	0.96
Europa Occid.	5.49	6.34	6.51	6.51	7.11	7.13	7.35	7.23	7.12
Europa Orien.	1.13	1.34	1.52	1.81	2.21	2.28	2.71	2.77	2.67
Africa	0.55	0.82	0.84	0.95	1.07	1.14	1.40	1.41	1.73
Asia	0.86	1.16	1.37	1.35	1.91	2.37	3.18	3.17	3.27
Oceanía	1.23	1.49	1.47	1.43	1.22	1.17	1.17	1.17	1.17
Tot. Mundial *	14.28	18.66	19.38	19.99	21.35	22.19	24.53	24.41	24.58

(\*) Las cifras no incluyen URSS, República Popular China, Corea del Norte y Vietnam del Norte.



Tabla 6. Productos mixtos estimados de la capacidad de oferta valorada en el mundo\*.

Millones de toneladas métricas de  $P_2O_5$

	1965	1967	1968	1969	1971	1972	1974	1975	1977
Acido de proceso húmedo	5.85	9.90	10.66	11.52	13.22	14.14	16.69	16.48	16.93
Superfosfato									
Normal	5.62	5.90	5.75	5.34	4.74	5.58	4.14	3.87	3.64
Concentrado	1.77	2.14	2.15	2.54	2.51	3.11	3.42	3.42	3.42
Escorias básicas	1.41	1.27	1.26	1.25	1.25	1.14	1.07	1.03	0.98
Nitro fosfatos	<u>1.13</u>	<u>1.26</u>	<u>1.41</u>	<u>1.47</u>	<u>1.83</u>	<u>1.85</u>	<u>2.51</u>	<u>2.73</u>	<u>2.73</u>
Total conjunto	15.78	20.47	21.22	22.12	23.56	24.83	27.61	27.53	27.69
Menos $H_3PO_4$ para:									
Nitro fosfatos	0.26	0.31	0.33	0.36	0.45	0.46	0.68	0.72	0.72
Super fosfato concentrado	<u>1.24</u>	<u>1.50</u>	<u>1.51</u>	<u>1.78</u>	<u>1.76</u>	<u>2.18</u>	<u>2.39</u>	<u>2.39</u>	<u>2.39</u>
Oferta disponible de $P_2O_5$ neta	14.28	18.66	19.38	19.99	21.35	22.19	24.53	24.41	24.58

(\*) Las cifras no incluyen URSS, República Popular China, Corea del Norte y Vietnam del Norte.

Tabla 7. Estimación de capacidad mundial de ácido de pro-  
ceso húmedo \*.

Región y País	Millones de toneladas métricas de $P_2O_5$				
	1965	1968	1971	1974	1977
<b>Norte América</b>					
Estados Unidos	2.88	5.15	5.06	5.79	5.79
Canadá	<u>0.39</u>	<u>0.74</u>	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>	<u>0.88</u>
Total	3.27	5.89	5.94	6.67	6.67
<b>Latino América</b>					
Brasil	-	-	0.08	0.12	0.12
México	0.07	0.08	0.45	0.45	0.45
Venezuela	0.02	0.02	0.02	0.08	0.08
Otros	<u>-</u>	<u>0.04</u>	<u>0.08</u>	<u>0.08</u>	<u>0.08</u>
Total	0.09	0.14	0.64	0.74	0.74
<b>Europa Occidental</b>					
Finlandia	0.04	0.04	0.14	0.21	0.21
Suecia	0.02	0.05	0.07	0.15	0.15
Bélgica	0.22	0.31	0.40	0.41	0.41
Francia	0.51	0.70	0.92	0.93	0.93
Países Bajos	0.17	0.29	0.26	0.26	0.23
Reino Unido	0.35	0.47	0.46	0.49	0.49
Alemania Occidental	0.02	0.22	0.25	0.24	0.24
Italia	0.20	0.31	0.42	0.68	0.68
Grecia	0.02	0.10	0.16	0.17	0.17
España	0.01	0.05	0.23	0.33	0.33
Otros	<u>-</u>	<u>0.21</u>	<u>0.21</u>	<u>0.22</u>	<u>0.22</u>
Total	1.69	2.77	3.53	4.11	4.08
<b>Europa Oriental</b>					
Bulgaria	-	0.11	0.11	0.31	0.31
Polonia	-	-	0.27	0.38	0.38
Rumania	0.07	0.07	0.13	0.25	0.25

Continúa tabla 7.

Región y País	Millones de toneladas métricas de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	1965	1968	1971	1974	1977
Yugoslavia	-	-	0.16	0.16	0.16
Otros	<u>-</u>	<u>0.08</u>	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>	<u>0.09</u>
Total	0.07	0.26	0.76	1.19	1.19
Africa					
Argelia	-	-	-	0.16	0.16
Marruecos	0.15	0.15	0.15	0.15	0.48
Túnez	0.06	0.16	0.24	0.39	0.41
Sudafrica	0.04	0.16	0.26	0.26	0.26
Otros	<u>0.02</u>	<u>0.02</u>	<u>0.04</u>	<u>0.06</u>	<u>0.06</u>
Total	0.27	0.49	0.69	1.03	1.37
Asia					
Israel	0.02	0.02	0.03	0.20	0.20
Líbano	-	-	0.10	0.10	0.10
Turquía	-	-	0.07	0.28	0.28
Irán	-	-	-	0.15	0.15
India	0.04	0.18	0.19	0.67	0.79
Bangladesh	-	-	0.01	0.10	0.10
Pakistán	-	-	-	0.06	0.06
Corea del Sur	-	0.12	0.12	0.12	0.12
Japón	0.29	0.51	0.88	0.82	0.82
Otros	<u>0.02</u>	<u>0.06</u>	<u>0.12</u>	<u>0.12</u>	<u>0.12</u>
Total	0.37	0.88	1.52	2.61	2.72
Australia	<u>0.09</u>	<u>0.22</u>	<u>0.16</u>	<u>0.16</u>	<u>0.16</u>
Total Mundial	5.85	10.66	13.22	16.49	16.93

(\*) Las cifras no incluyen URSS, República Popular China, Corea del Norte y Vietnam del Norte.

### Subproductos.

Yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es producido como subproducto en la fabricación de ácido fosfórico de proceso húmedo. Casi cinco toneladas de yeso resultan de la producción de una tonelada de  $\text{P}_2\text{O}_5$  equivalente aproximadamente a 1.5 toneladas de yeso por cada tonelada de roca usada. Comúnmente el yeso es acumulado cerca de la planta de fertilizantes. Debido al incremento del uso de roca, con la tendencia a producción de ácido fosfórico de vía húmeda, junto con la tendencia hacia grandes plantas, la cantidad de yeso acumulado en pilas es propiamente grande.

Mucha atención ha sido dada a la puesta de este yeso de subproducto en el importante mercado del fieltro. Por un número de razones, los esfuerzos para usar cualquier cantidad significativa de yeso de subproducto no han sido exitosos.

En florida y oeste de EUA los gránulos de fosforita contienen de 0.01 a 0.02% de  $\text{U}_3\text{O}_8$ . En los años 1950s un organismo estatal auspició varias pruebas de planta en Florida para recuperar  $\text{U}_3\text{O}_8$  del ácido fosfórico de proceso húmedo producido en las plantas de fertilizantes. El interés declinó después de pocos años por causa del alto costo del uranio producido. El potencial global de reservas de uranio en fosforitas de gránulo sin embargo es grande.

Las fosforitas de gránulo comúnmente contienen cantidades significativas de otros metales cerca del uranio. Aquellas de la formación Fosforia -

del oeste de EUA en algunos lugares contienen vanadio considerable. En los años 1930s y 1940s, la roca extraída en Idaho fué procesada en ácido de proceso húmedo en una planta de Montana y una torta roja, de vanadato de sodio, fué recuperada. El ferrofósforo de operación de un horno eléctrico en Idaho es procesado en una planta separada para recuperación de vanadio.

Mucho del flúor en la roca es desprendido en forma gaseosa en la producción de fertilizantes. Las plantas en Florida han recuperado grandemente  $H_2SiF_6$  usado por los Municipios para fluorinar el agua. En años recientes, los fluoruros recuperados de las plantas de fertilizantes de Florida han sido convertidos en criolita sintética y fluoruro de aluminio en dos plantas, una en Florida y una en Louisiana. Los productos son usados por la industria del aluminio. Otras plantas alrededor del mundo en producción, o proyectadas, para recuperar fluoruros de la roca están localizadas en Canadá, México, URSS, India, Japón, Alemania Occidental, China y Austria.

Los depósitos de roca de fosfato representan los recursos más grandes conocidos del enteramente importante elemento, flúor. Con toda probabilidad el futuro verá una creciente recuperación de flúor de esta fuente.

Los desechos de nefelina y syenita de las operaciones de apatita de Kola en la URSS son utilizados en la producción de aluminio y cerámica.

En Brasil, una planta de manufactura de ce-

mento está proyectada para usar restos de calcita - resultado de la flotación de apatita de una carbonatita.

Las escorias de silicato de calcio resultado de la producción de fósforo en horno eléctrico - son usadas para grava, cascajo para ferrocarril y para agregado de hormigón. Esto tiene un mercado - listo en Florida donde hay un déficit de piedra natural. Donde la piedra natural está prontamente - disponible, como en Tennessee y el oeste de EUA, - la escoria tiene un mercado limitado.

## SUPERFOSFATOS

### Superfosfato normal.

El superfosfato se hace acidulando el fosfato natural con ácido sulfúrico. Aproximadamente se compone de 30% de fosfato monocálcico,  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 10% de fosfato dicálcico,  $\text{CaHPO}_4$ ; 45% de sulfato de calcio,  $\text{CaSO}_4$ ; 10% de óxidos de fierro, - aluminio, sílice, etc. y 5% de humedad.

El superfosfato normal es el fertilizante - fosforado comercial clásico y su consumo se mantiene elevado. Actualmente disminuye su proporción - respecto al consumo total de fertilizantes fosforados, por la mayor economía de los fosfatos de mayor concentración. En los países de tecnología - avanzada, esta tendencia es muy notable, pero en las regiones poco desarrolladas aumenta la producción de superfosfato normal debido a la simplicidad de su obtención y al bajo costo de instalación de las fábricas. El comercio internacional del superfosfato normal es pequeño, porque su baja con--

centración en  $P_2O_5$  da lugar a un mayor gasto en el transporte.

Los molinos más empleados en EUA y otros muchos países para pulverizar los fosfatos son los molinos Raymond de rodillos, construidos por la Raymond Pulverizer Division de Combustion Engineering Superheater, Inc., de Chicago, Illinois.

Esos molinos tienen pesados rodillos que ruedan en la cara interior de un anillo y están equipados con separación interna por aire. Sólo puede salir del molino el material que ha sido reducido al tamaño deseado y es arrastrado al equipo colector. No hay recirculación exterior del material. Cuando el contenido inicial de humedad es bastante bajo, se hacen simultáneamente el secado y la molienda. Todo el eje vertical, incluso la estrella que soporta los muñones y los rodillos trituradores, así como los rastrillos con su soporte, están girando. La mayor parte del material cae al fondo del molino cuando penetra en él por el alimentador automático. Un rastrillo colocado delante de cada rodillo recoge el material del fondo del molino y lo arroja al sitio adecuado para que el rodillo lo recoja contra el anillo de la periferia. La base del molino está rodeada por una envoltura que recoge aire. Cantidades relativamente grandes de aire entran en el fondo del molino por debajo de los rodillos por aberturas tangenciales y arrastran a los materiales más finos a la zona de clasificación. En un molino equipado con un separador centrífugo, la acción centrífuga de las paletas giratorias concentra las partículas mayores a lo largo de la parte exterior del molino. Es

tas partículas vuelven de nuevo a la zona de tritu ración para sufrir nueva reducción de tamaño. Sólo el material que ha alcanzado el tamaño apropiado - llega a la salida situada en la parte superior del molino y es arrastrado hasta el equipo colector - del producto terminado. El separador centrífugo es siempre impulsado por un dispositivo de velocidad- variable. Para regular la finura del producto basta simplemente regular esta velocidad.

Los aparatos para regular automáticamente - la alimentación permiten obtener capacidad máxima- y buena uniformidad en el producto. El regulador - mueve el rodillo alimentador según la caída de pre sión en el molino. Esto es posible porque existe - una relación entre la cantidad de material que hay en el molino y la caída de presión en él.

Para pulverizar los fosfatos naturales se - usan molinos de rodillos Raymond de costado alto y de costado bajo equipados con separador centrífugo. Estos molinos producen una serie de gruesos, entre 50% a través del tamiz de 200 mallas hasta 95%, o más a través del mismo tamiz. Una característica - de los molinos equipados con separador centrífugo- es la facilidad para regular la finura y la unifor- midad de los resultados. Los molinos de costado es tán equipados con separadores de un sólo cono. Las mejores aplicaciones para estos molinos son los - trabajos en los cuales sólo se necesita una finura de molienda, y el límite usual de tamaño es aproxi madamente 95% a través del tamiz de 100 mallas.

Los molinos Raymond se construyen en una se rie de tamaños para capacidades que van desde 4 to



neladas por hora hasta 30 toneladas, según la finura de molienda deseada y la procedencia del fosfato.

El receptáculo en el cual se ponía el superfosfato recientemente acidulado se llama foso. En varias fábricas grandes y algunas pequeñas se hace todavía el superfosfato en fosos de hormigón reforzado con acero, de una capacidad de 100-300 toneladas, excavados por grúas de cangilón o de cuchara. Los fosos modernos o cámaras son rectangulares y - se usan por parejas. Mientras se carga uno se descarga el otro. Las dos cámaras están separadas por una pared común tienen la parte superior movible - sobre dos carriles de acero, y en ella están montadas un mezclador intermitente con capacidad para - una o dos toneladas, una tolva para el fosfato con una báscula y un tanque para el ácido sulfúrico - con otra báscula. El fosfato y el ácido pesados se vacían en el mezclador.

La papilla de fosfato y ácido producida por el mezclador vertical intermitente se agita durante 25 a 50 segundos y se descarga después en la camara mientras está aún en estado relativamente - - fluido. La cantidad mezclada varía de 25 a 55 toneladas por hora.

Tanto el mezclador como la cámara de carga - están provistos de conductos para la salida de los vapores que contienen compuestos de flúor, dióxido de carbono y vapor de agua puestos en libertad durante la acidulación del fosfato. Por medio de ventiladores se aspiran los gases a torres lavadoras - con lluvia de agua o se extraen por medio de eyec-

tores de agua. Casi todo el vapor de agua se condensa y los compuestos de flúor son absorbidos. A medida que aumentan la concentración y la temperatura del ácido usado para la acidulación, aumenta la cantidad de gases de flúor puestos en libertad. El contenido de flúor de los superfosfatos de Florida varía entre 1.2 y 2.0%. En promedio, sólo se volatiliza aproximadamente 25% del flúor del fosfato. Los superfosfatos hechos con fosforita parda de Tennessee sufren una volatilización aproximada de 25 a 35% de flúor.

Unos 15 minutos después de hacer la última carga se puede empezar a sacar de la cámara el superfosfato por medio de grúas de cangilones, o se deja esta operación para el siguiente día. Este tipo de excavación por medio de cangilones tiene el inconveniente de que el raspado y estrujamiento - que ejercen los cangilones altera el estado físico del superfosfato. La manera como se maneja el superfosfato recién hecho ejerce una influencia importante sobre el estado físico final del producto. Para superar esos inconvenientes se emplean otros procedimientos para excavar las cámaras.

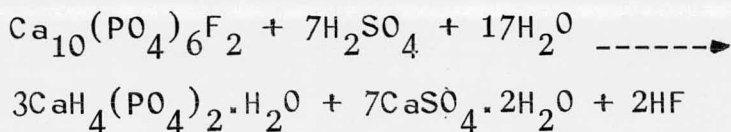
En 1921 se introdujo en los EUA la cámara - Sturtevant-Beskow, en realidad, esta cámara es un vagón sobre ruedas con un mecanismo autopropulsor - el piso del vagón corresponde al de la cámara ya descrita. El extremo trasero del vagón es una pared de hormigón. La estructura que hace de soporte alrededor del vagón proporciona el techo para cerrar la cámara y sirve de soporte al mezclador. - Dos armazones de acero cubiertos con madera están colgados de la estructura de soporte, y cuando se

colocan a los lados del vagón forman dos de las pa redes de éste. La cuarta pared es una puerta corrediza, que sube o baja movida por una grúa eléctrica. La carga procedente del mezclador se introduce dentro de esta cája, y después que se ha llenado - hasta la altura prescrita, se forma un bloque sólido de superfosfato. Muy poco tiempo después de introducir la última carga del bloque, se solidifica éste y por consiguiente, no correrá ya. Entonces - se levanta la puerta delantera por medio de la --- grúa eléctrica. Se aflojan las puertas laterales y se separan del bloque, y el mecanismo autopropulsor empuja al bloque de superfosfato y lo saca del recinto del vagón. Al avanzar el bloque encuentral al cortador giratorio provisto de brazos, que acctiúan de ventilador, ventila la cara del bloque y - los cortadores separan el superfosfato cortando rebanadas muy delgadas, de 1/8 de pulgada. Esta fuél la primera aplicación del efecto de ventilador para ayudar a expulsar, el vapor de agua ocluido hasta en los huecos más pequeños. Antes se habían utilizado los excavadores para separar el material - con la mayor rapidez posible; naturalmente, las revoluciones del cortador creaban cierto efecto de - ventilador, pero la mayor velocidad con que trabajan los cortadores Sturtevant y el aumento del - efecto de ventilación hacen que la eliminación del la humedad sea más completa. El superfosfato así - cortado en rebanadas se descarga en un elevador para su distribución. La cámara Sturtevant se construye en dos tamaños, con capacidades de 20 y 10 - toneladas por hora respectivamente.

M. Broadfield y H. B. Siems idearon, independiente y simultáneamente, un procedimiento con-

tinuo para mezclar, transportar y excavar el superfosfato de las cámaras. En lugar de hacer la mezcla del ácido y el fosfato de modo intermitente, - la operación es continua. Las materias primas se cargan continuamente en una artesa amasadora, en la cual permanece la papilla de fosfato y ácido 2-6 3 minutos. Mientras se agita vigorosamente esta mezcla, no se solidifica. El período de retención más largo en este mezclador permite hacer una mezcla más íntima y se obtiene así un producto final que es más denso y granular que la mayoría de los superfosfatos hechos por otros procedimientos.

El proceso de fabricación es en esencia el siguiente: las fosforitas se atacan con ácido sulfúrico de acuerdo a la reacción:



Tomando en cuenta que el contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  es de un 31 a 34% y el ácido sulfúrico de 50 a 56°Bé (62 a 71%). Se mezclan, y el barro formado se va endureciendo a medida que la reacción avanza. La mezcla se descarga y se deja solidificar. Después el sólido poroso resultante se desintegra y almacena dejándolo curar o madurar durante un período de cuatro a doce semanas. El objeto de este procedimiento es obtener el máximo posible de fósforo asimilable por las plantas, con la máxima economía.

El producto curado puede comercializarse directamente o ser sometido a un proceso de granula-

ción antes del secado y empaquetado. Puesto que el sulfato de calcio no se elimina, el producto tiene una baja riqueza de  $P_2O_5$  que varía entre 16 y 22%.

En la fabricación de superfosfatos, al atacar las fosforitas, se liberan compuestos fluorados. Su cantidad es importante ya que, en muchas rocas, el contenido en flúor excede, en un 20-35%, a la cantidad requerida para que se encuentre todo en forma de fluorapatita, que es el compuesto fluorado principal; el exceso de flúor esta como fluoruro de calcio.

A 93°C, temperatura a que se desarrolla la reacción entre las fosforitas y el ácido sulfúrico, el fluoruro de calcio experimenta la reacción:



El HF formado de este modo y el que se produce según la reacción anterior, a su vez reaccionan con la sílice presente y con  $H_2O$ , dando:



El  $SiF_4$  gaseoso, volatilizado al reaccionar el HF con la sílice, se combina con el vapor generado durante la acidificación y con agua líquida, en torres de absorción adecuadas, para formar ácido fluorsilícico, y sílice hidratada gelatinosa. - El  $H_2SiF_6$  se neutraliza posteriormente dando flúor silicato de sodio, que se utiliza como insecticida.

En la fig. 3 se representa el esquema de la

fabricación de superfosfato normal.

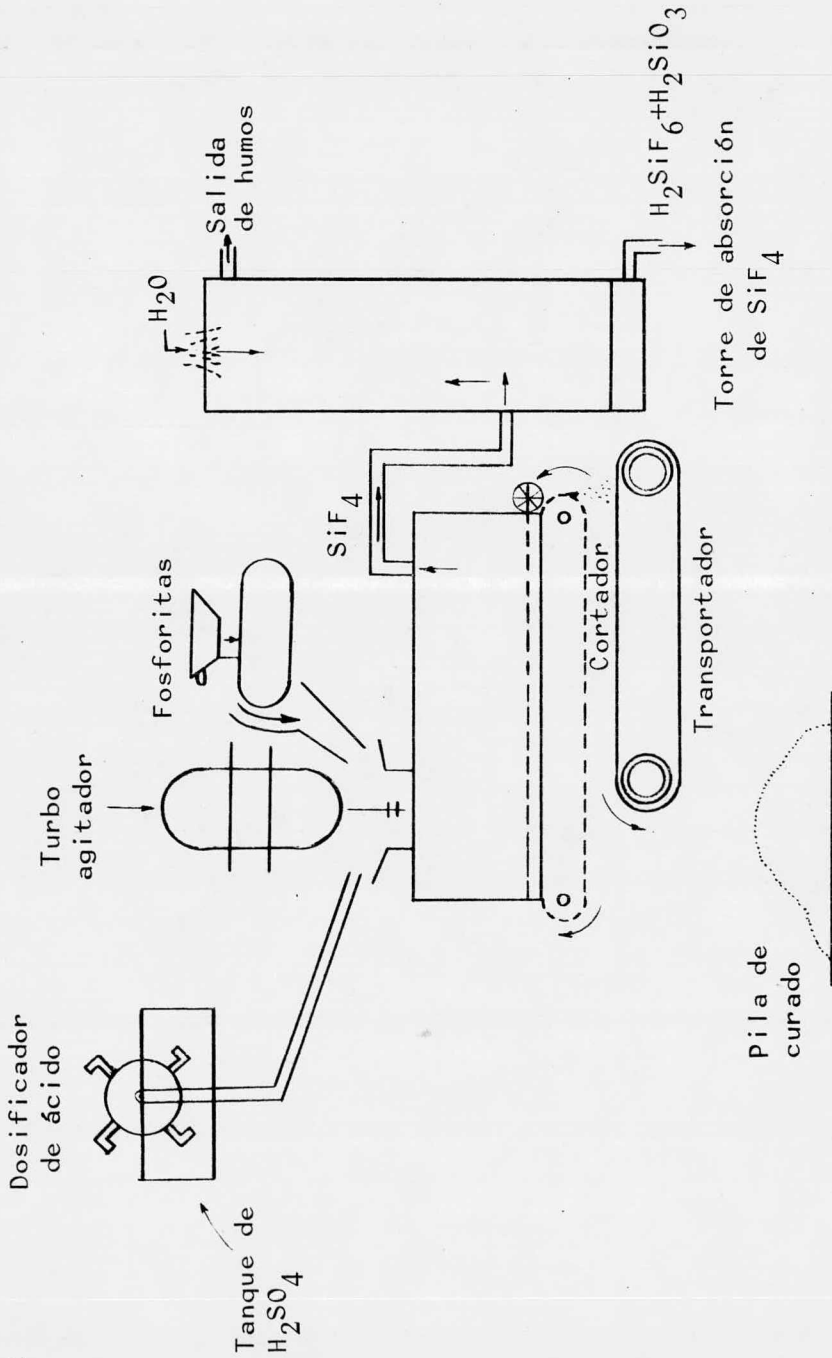


Fig. 3

Las operaciones principales en la fabricación del superfosfato normal son: 1) mezcla de la roca y el ácido, 2) transporte lento de la mezcla en una cámara hasta que se obtiene un sólido manejable, 3) "curado" durante un largo período (normalmente 3 o más semanas) para que la reacción sea completa.

Los mezcladores más modernos son automáticos y continuos. La cámara de reacción está provista de un dispositivo de salida para la eliminación de los gases tóxicos liberados. Para recoger el  $\text{SiF}_4$  existe una torre de absorción. La masa, solidificada durante su avance a través del solidificador, es cortada por una cuchilla helicoidal rotatoria. El producto resultante se descarga en transportadores, que lo llevan al almacén para curado.

El costo de la fosforita y el ácido sulfúrico constituyen la mayor parte del costo de producción del superfosfato normal. Las materias primas, ya preparadas para la fabricación (rocas pulverizadas, etc.), pueden representar el 90% de los gastos de obtención. El costo final del producto puede variar apreciablemente, dependiendo, en gran parte, de la distancia de la fábrica a los yacimientos y del costo del azufre o de la pirita. Normalmente, las fábricas de superfosfato tienen su instalación propia para la fabricación de ácido sulfúrico.

En los superfosfatos se distinguen tres fracciones de fósforo, según su solubilidad: a) el fósforo del fosfato soluble en agua, que se corresponde con el  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ; b) el fósforo del fosfato

insoluble en agua, pero soluble en solución acuosa de citrato de amonio, que corresponde con el  $\text{CaHPO}_4$ , y c) el fósforo del fosfato insoluble en solución acuosa de citrato de amonio, que corresponde al  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  no atacado. En la mayor parte de los países, el valor fertilizante de los superfosfatos se mide por el contenido en fósforo soluble en agua y en citrato de amonio.

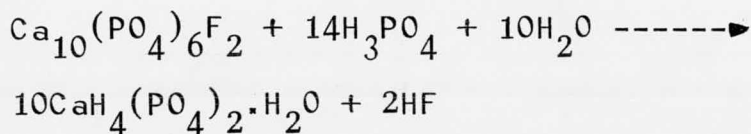
El contenido en ácido libre afecta a las condiciones físicas, higroscopicidad, aglomeración, etc. siendo éstas adversas si aquél es alto. La presencia de ácido libre es debida a la utilización de un exceso de ácido sulfúrico, para asegurar la conversión de la mayor parte del fosfato en formas asimilables. En el superfosfato bien curado, la cantidad de ácido libre presente suele ser de 1-2% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Superfosfato triple.

Al hacer reaccionar la roca fosfórica con ácido fosfórico se obtiene un producto que contiene entre 40 y 50% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , en su mayor parte en forma asimilable por las plantas. Este producto recibe el nombre de superfosfato triple y su contenido en  $\text{P}_2\text{O}_5$  es unas dos veces y media superior al del superfosfato normal.

La producción de superfosfato triple ha aumentado rápidamente en los últimos años. Los principales exportadores son E.U.A., los Países Bajos y Túnez; y los principales importadores: Francia, el Sudeste Asiático y Sudamérica. La reacción de obtención del superfosfato triple es:





El producto es esencialmente fosfato mono--cálcico impuro.

Casi todo el ácido fosfórico usado para la fabricación de superfosfato triple se obtiene por el proceso húmedo. Sin embargo, la TVA lo produce en el horno eléctrico.

En 1872 se fabricó por primera vez en Alemania partiendo de fosfato de baja calidad. En E.U.A., la producción de superfosfato triple comenzó hacia el año 1900. Hasta 1914, todo el superfosfato triple producido en E.U.A. se fabricaba con ácido fosfórico obtenido por el proceso húmedo. En 1914, la Piedmont Electro Chemical Company preparó en Mount Holly N. C. ácido fosfórico en horno eléctrico con el fin exclusivo de hacer superfosfato triple. El horno empleado era una unidad grande con tres electrodos de carbón de 20 pulgadas. Después de producir 10,000-12,000 toneladas de superfosfato triple y 2,000-3,000 toneladas de fosfato de amonio, como no llegó a ser una realidad la energía eléctrica barata se abandonó la fábrica.

En 1931, la Victor Chemical Works, en Nashville, Tennessee, produjo ácido fosfórico en alto horno para preparar superfosfato triple. En los últimos años ya no se ha obtenido ácido fosfórico por este procedimiento para fabricar superfosfato triple.

En 1922, la Anaconda Copper Company empezó a producir superfosfato triple por el proceso húmedo. En 1931 empezó a fabricar superfosfato triple la Consolidated Mining & Smelting Company en Trail, B.C., Canadá. Después de 1931, se construyeron varias fábricas para producir ácido fosfórico por el proceso húmedo y la fábrica de la TVA para producir superfosfato triple en el horno eléctrico.

Las materias primas para la obtención de superfosfato triple es la roca fosfórica y el ácido-fosfórico, el cual, a su vez procede de roca fosfórica y ácido sulfúrico o carbón.

La roca a emplearse en esta fabricación debe reunir las siguientes características: a) alto contenido en  $P_2O_5$ , b) alta relación  $P_2O_5/CaO$ , para que el consumo de ácido sea mínimo, c) bajos contenidos en fierro y aluminio, d) pequeño tamaño de partícula, para que la reacción sea completa.

El ácido fosfórico utilizado se obtiene generalmente, por reacción de la roca fosfórica con ácido sulfúrico (proceso de vía húmeda), o bien mediante un proceso por vía seca consistente en tratar la roca fosfórica en un horno eléctrico, con carbón y sílice, para obtener fósforo elemental, - el cual se oxida a  $P_2O_5$  que por disolución en agua, da ácido fosfórico.

El ácido obtenido por vía húmeda es de 70--75%, tiene un 15% de agua y el resto son impurezas (sulfato de calcio, sales de fierro, aluminio, cromo, etc. que el ácido disuelve de la roca fosfórica). El ácido fosfórico procedente de hornos es -

del 80-85% y está prácticamente libre de impurezas. En la industria de fertilizantes se usa el ácido fosfórico para obtención de superfosfato triple y de fosfato de amonio. El ácido de hornos se emplea también en la fabricación de detergentes, suplementos para piensos, acondicionadores de aguas, etc.

El superfosfato triple puede obtenerse en polvo o granulado. Las fábricas de superfosfato triple en polvo son semejantes a las del normal.

Para la producción de superfosfato triple no granular se utiliza el ácido de 52-53% de  $P_2O_5$ , que reacciona con la roca. A continuación la masa debe ser sometida a un proceso de "curado" almacenándola varias semanas; después es pulverizada, tamizada y envasada.

En la obtención de superfosfato triple granular, el ácido fosfórico utilizado contiene 38-39% de  $P_2O_5$  y se mezcla con la roca bien pulverizada, en uno o varios mezcladores mantenidos a  $90^{\circ}C$ . Así se origina, continuamente una masa fluida que, junto con polvo fino procedente de los tamices, pasa a los granuladores, que son cilindros rotatorios horizontales con palas, donde el producto se solidifica en gránulos y se seca.

Después se enfría, se tamiza y envasa. La fig. 4 representa el diagrama de una fábrica de este tipo.

El superfosfato triple se prepara, más frecuentemente en forma granulada, y el normal en forma de polvo.

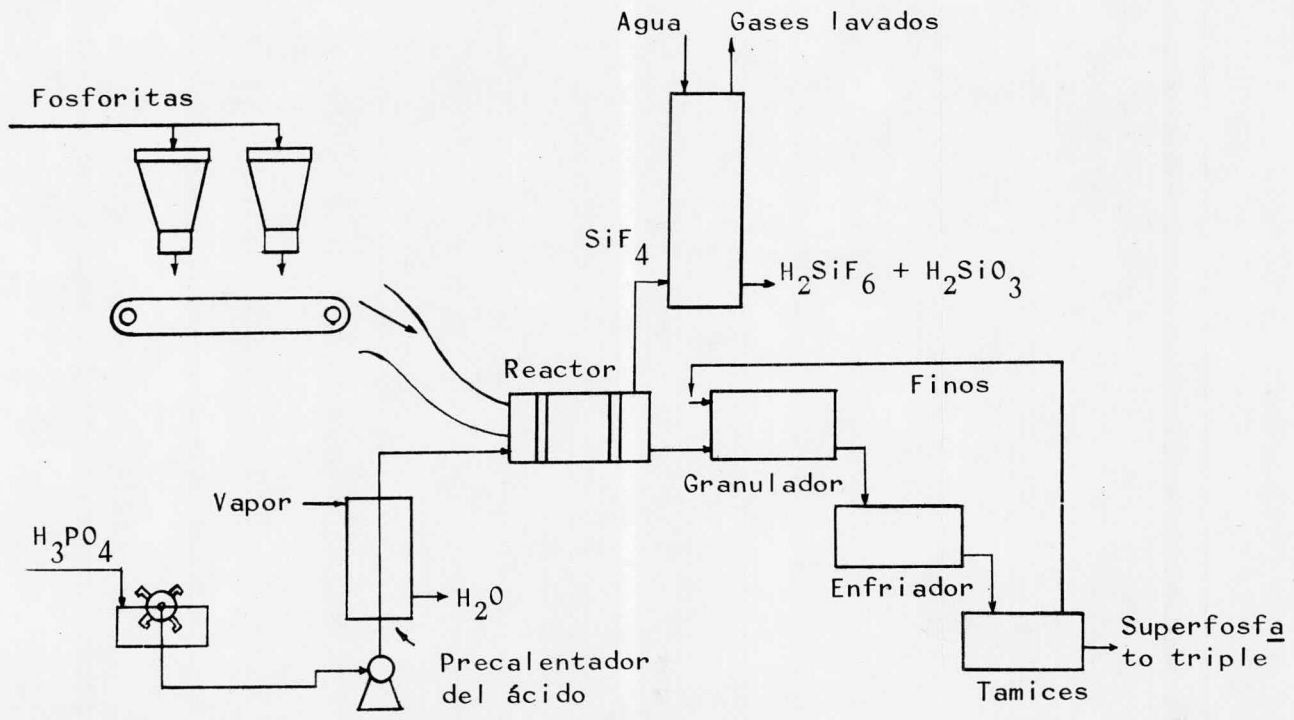


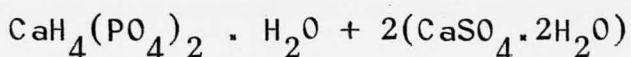
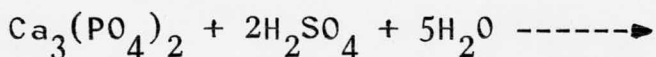
Fig. 4

La unidad de producción de superfosfato triple es sólo una parte de las instalaciones necesarias, que comprenden también la fabricación de ácido sulfúrico y fosfórico.

Las materias primas suponen el 90% del costo del producto y sólo el ácido fosfórico representa el 83% del total. La economía del proceso depende del grado de conversión del  $P_2O_5$ , no asimilable de la roca, en formas asimilables y de la proporción utilizada del ácido fosfórico.

En el costo del superfosfato triple influye, principalmente, la proporción de ácido fosfórico utilizado por unidad de roca fosfórica. La cantidad empleada es mayor que la teórica por la presencia de impurezas y por el exceso requerido para lograr un buen ataque en corto tiempo.

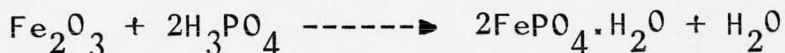
En el proceso se producen también reacciones secundarias debido a las impurezas del ácido y la roca fosfórica. En el ácido fosfórico de vía húmeda se encuentra ácido sulfúrico libre, que reacciona con el fosfato tricálcico dando fosfato monocálcico y sulfato de calcio:



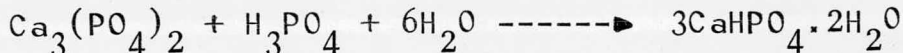
El fluoruro de calcio y la sílice de la roca reaccionan con el ácido fosfórico para dar tetrafluoruro de silicio y fosfato monocálcico:



Los óxidos de fierro y aluminio, presentes en la roca fosfórica, reaccionan con el ácido fosfórico para formar fosfatos de fierro o aluminio, que son solubles en citrato de amonio.



En el superfosfato triple normalmente producido, el  $\text{P}_2\text{O}_5$  está en su mayor parte en forma soluble en agua, lo cual indica que el compuesto presente más importante es el fosfato monocálcico. También hay fosfatos de fierro y aluminio que son insolubles en agua, pero solubles en citrato de amonio y algo de fosfato dicálcico, debido a la reacción:



Se encuentra también una pequeña proporción de fósforo insoluble en citrato, debida a la presencia de partículas de roca no atacada.

El contenido en ácido libre y humedad deber ser lo más bajo posible. El punto higroscópico es, a 30°C, de 94%, semejante al del superfosfato normal. Cuando el superfosfato triple, no granulado, contiene ácido libre, es más higroscópico y, además ataca a los envases. Un exceso de humedad hace que se aglomere durante el almacenamiento.

El granulado no se aglomera, aún en grandes cantidades y largos períodos de tiempo, por lo que se almacena en grandes montones situados en naves de más de 20 m de altura.

## ACIDO FOSFORICO DE VIA HUMEDA

Puesto que casi todo el ácido fosfórico obtenido por el proceso de vía húmeda se emplea en la fabricación de fertilizantes, se describe a continuación el procedimiento de obtención.

El ácido fosfórico obtenido del procesamiento de roca fosfórica con un ácido inorgánico en medio acuoso se conoce con el nombre de "ácido de vía húmeda o ácido húmedo".

En el proceso de vía húmeda se produce ácido fosfórico y la sal de calcio del ácido empleado. El ácido sulfúrico, ha sido hasta ahora, el más empleado en el proceso comercial, por la razón de que se produce sulfato de calcio insoluble que se puede filtrar. Al utilizar ácido nítrico o clorhídrico se produce nitrato o cloruro de calcio que implican técnicas de separación más complicadas.

El ácido fosfórico para la producción de fertilizantes se empezó a fabricar en Alemania en 1870. Una fosforita de mala calidad, que hasta entonces no había tenido ningún valor comercial, se pulverizó y se puso a digerir con ácido sulfúrico de 16% empleando un procedimiento intermitente. La solución de ácido fosfórico así obtenida contenía 8-10% de  $P_2O_5$  e impurezas que eran principalmente sulfato de calcio y compuestos de fierro y aluminio. El ácido diluido se bombeaba a evaporadores para concentrarlo. El ácido concentrado se usaba para hacer "superfosfato doble" en una caldera mezcladora empleando un procedimiento análogo al utilizado para hacer en esa época el superfosfato or-

dinario. Hacia 1900 había en Europa doce compañías que empleaban el proceso húmedo con fosfatos de baja calidad, ya que no se conocían yacimientos de buena calidad. Después de 1900 se vendieron relativamente baratos en Europa fosfatos de buena cali--dad procedentes de EUA y otros países. Estos fosfatos se usaron para hacer el superfosfato normal - que se vendía a un precio inferior, por libra de ácido fosfórico asimilable, que el superfosfato doble cuya producción disminuyó, como es natural. En EUA la producción de ácido fosfórico líquido para hacer fertilizantes empezó hacia 1890 en Baltimo--re, Maryland.

El uso de ácido sulfúrico diluido (18%, o - menos de  $H_2SO_4$ ) y la producción de ácido fosfórico aún más débil <sup>4</sup> fué una necesidad, porque los fil--tros de que se disponía no eran apropiados para el ácido fosfórico más concentrado y a una temperatu--ra elevada. Hacia 1924 se producía por decantación ácido con 22-23% de  $P_2O_5$  empleando el proceso húmedo. El fosfato natural se sometía a molienda húme--da con ácido sulfúrico y ácido fosfórico débil. La papilla obtenida y ácido sulfúrico adicional más ácido fosfórico débil ya usado, se enviaban a una serie de agitadores y espesadores. Las instalacio--nes y edificios basados en el principio de la de--cantación eran costosos y poco manejables.

Hacia la época en que se desarrolló el prin--cipio de la decantación, Oliver ideó un filtro continuo, mecánico de vacío, apropiado para el ácido--con 22-23% de  $P_2O_5$ . En algunas fábricas, el filtro continuo ha substituído al último espesador o in--cluso a los tres últimos. La producción de ácido -



fosfórico de 22-23% de  $P_2O_5$ , antes de la evaporación, es un progreso considerable sobre un producto que sólo contenía 12% de  $P_2O_5$ . Es indudable que sería conveniente producir ácido fosfórico aún más concentrado para emplearlo en el procedimiento de lixiviación porque exige menos evaporación subsiguiente de la solución ácida o menos desecación del producto fabricado con el ácido.

Durante el período de 1926-36, Sven Nordengren y sus colaboradores en Landskrona, Suecia, se propusieron fabricar un ácido fosfórico concentrado que no exigiera evaporación. Se le mezclaba con ácido sulfúrico para mejorar la calidad del superfosfato fabricado con fosforitas pobres. En 1926, se sabía poco sobre la manera de hacer un buen lodo filtrable con ácido relativamente concentrado y como se obtendría un filtro apropiado. Estudiando los lodos filtrables de aguas madres concentradas, se vió que las condiciones del lodo dependían principalmente de la forma de los cristales de sulfato de calcio, que se presenta en tres formas: anhídrita,  $CaSO_4$ ; hemihidrato,  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , y dihidrato -  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Nordengren y colaboradores averiguaron que el tipo de cristales producido dependía de la temperatura del lodo y de la concentración del ácido fosfórico en el momento de la precipitación y durante el proceso. Podían encontrarse cristales estables en todas las formas; pero si las condiciones se encontraban en las regiones límites entre una forma de cristal y otra, se formaban suficientes cristales inestables que después recristalizaban sobre el filtro haciendo impenetrable la torta al líquido de lavado. Los principales resultados de las investigaciones realizadas mostraron que el

proceso húmedo del ácido fosfórico podía aplicarse de tres modos caracterizados por la forma del sulfato de calcio que quedaba en la papilla; a saber: procedimiento del dihidrato, procedimiento del hemihidrato, y el procedimiento de la anhidrita. Nor dengren se enteró en 1926 de los trabajos de Van't Hoff relacionados con las condiciones en las cuales se formaban en el agua los diferentes cristales de sulfato de calcio.

Para producir una papilla fácil de filtrar, debe conducirse la reacción de modo que el sulfato de calcio forme cristales estables y grandes. La formación de cristales estables con diferentes cantidades de agua de cristalización depende principalmente de la concentración de ácido fosfórico en la papilla y de la temperatura a la que se verifica la reacción. En la fig. 5 se dan los resultados de estos estudios. Por debajo de la curva A se forma el dihidrato. En el área comprendida entre las curvas A y B se forma hemihidrato inestable. Inmediatamente por encima de la curva B puede producirse hemihidrato estable. La curva correspondiente a la anhidrita estable no se ha determinado, pero debetrazarse casi paralela a la curva B, aunque 15-20° C más arriba.

### Proceso al dihidrato.

Casi todo el ácido fosfórico producido por el proceso húmedo se fabrica en condiciones que provocan la formación del dihidrato. La formación de buenos cristales filtrables de hemihidrato o anhidrita en una papilla con menos de 35% de  $P_2O_5$  exigiría temperaturas bastante superiores a 100°C,

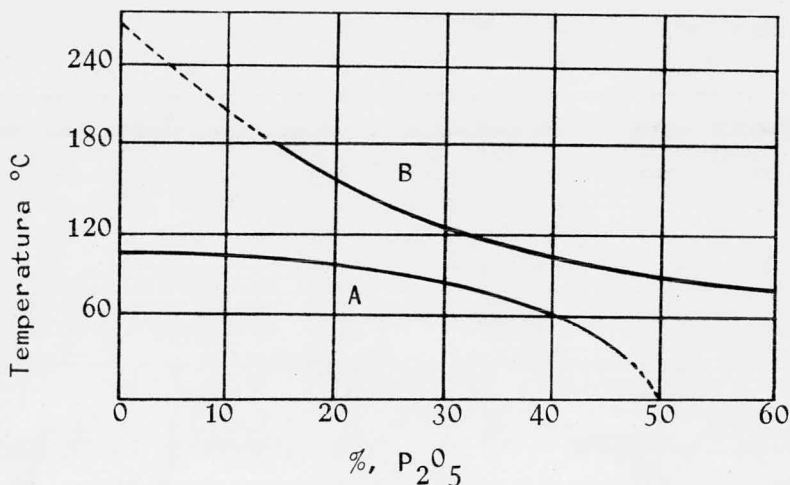


Fig. 5. Intervalos de cristalización de los hidratos de  $CaSO_4$ .

y la reacción tendría que realizarse en un recipiente cerrado. Aunque la concentración de las aguas madres en la producción moderna del ácido daría entre 28 y 33% de  $P_2O_5$ , es evidente por la fig. 5, que si se mantiene suficientemente baja la temperatura de la reacción, pueden formarse cristales de dihidrato en papillas con una concentración aún mayor de ácido fosfórico. La dificultad de obtener cristales grandes y fáciles de filtrar si las aguas madres tienen más de 32% de  $P_2O_5$  impone un límite.

La formación de cristales grandes parece depender de la cantidad de sólidos suspendidos en la papilla. Para obtener buenos cristales, debe hacerse recircular el ácido fosfórico en el proceso, tanto si los cristales formados son de dihidrato como si son de hemihidrato o anhídrita. Si se aumenta la concentración del ácido fosfórico circulante, debe au--

mentarse también la cantidad que circula. Aumentando la cantidad de ácido fosfórico circulante se provoca la dilución de los iones  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  y se reduce también el grado de sobresaturación, lo que debe favorecer la formación de cristales grandes.- El aumento en la viscosidad no puede contrarrestarse aumentando la temperatura en el procedimiento del dihidrato, porque debe de mantenerse por debajo de la curva A de la fig. 5.

Nordengren da un ejemplo del procedimiento del dihidrato como sigue: Se mezcla fosfato natural molido con ácido fosfórico circulante que contiene 15-25% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y se da tiempo a que reaccione. Luego se añade ácido sulfúrico y en las fábricas más grandes se enfría la papilla de modo que no exceda la temperatura límite. Por lo general, el proceso se realiza continuamente en 3 ó 4 digestores abiertos, y el pesado del fosfato molido y la medida del ácido se hacen automáticamente. El tiempo necesario para la reacción varía entre 10 y 24 horas, pero a pesar de esto, queda sin reaccionar 4-6% del contenido total de ácido fosfórico en el fosfato. Incluyendo las pérdidas por lavado, el rendimiento medio es de 92-94%.

Puede aumentarse el crecimiento de los cristales devolviendo la papilla procedente del último agitador al primero, o agregando cristales de yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , del filtro al primer agitador. Debido a la temperatura y concentración relativamente bajas de las aguas madres, puede usarse tela de lana ordinaria para filtrar.

Los inconvenientes del procedimiento son: -

un rendimiento relativamente pequeño, largo tiempo de reacción y la necesidad de evaporación para obtener la concentración de 47-50% de  $P_2O_5$  necesaria para la fabricación del superfosfato doble.

En 1926 no se disponía de filtros apropiados para filtrar una papilla caliente de ácido fosfórico con 33% de  $P_2O_5$ . Wallny inventó en Landskrona Suecia, un filtro horizontal continuo de un nuevo tipo. Este filtro lo fabricó después la Compañía Lurgi y lo vendió como filtro Lurgi.

Mientras Nordengren y colaboradores perfeccionaban el procedimiento del ácido concentrado, - la Compañía Dorr en EUA y la Kunstdünger-Patent Verwertungsgesellschaft, de Glarus, Suiza, y otros investigadores independientemente, desarrollaron maquinaria y procedimientos para producir ácido fosfórico concentrado hasta 33% en recipientes abiertos y sin evaporadores.

Algunos fabricantes utilizan la molienda húmeda del fosfato natural con ácido sulfúrico y ácido fosfórico diluido. En varias instalaciones recientes se dió preferencia a la pulverización del fosfato seco en molinos Raymond, que tienen capacidad de 20 toneladas por hora.

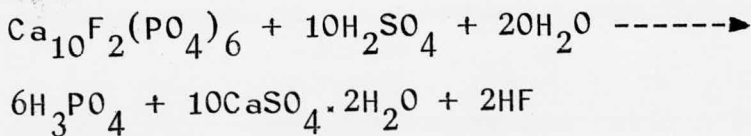
El ácido sulfúrico usado puede ser el producto de las cámaras de plomo de 60°Bé., o de 66°Bé. obtenido por el procedimiento de contacto. - El uso del ácido más concentrado tiene la ventaja de que introduce menos agua en el proceso, de modo que se necesita menos evaporación. El vapor de agua obtenido como subproducto en las fábricas de

contacto puede usarse también para concentrar el ácido en evaporadores Swenson.

Para filtrar, se emplean actualmente el filtro Oliver rotativo, de vacío, el Lurgi y el nuevo filtro Oliver de mesa. En los últimos años se han introducido perfeccionamientos considerables en el diseño y construcción de filtros.

El ácido fosfórico obtenido, al salir del filtro tiene que concentrarse hasta aproximadamente 35% de  $P_2O_5$  para la producción de fosfato monomónico y hasta 45-55% de  $P_2O_5$  para el superfosfato triple. Un método de concentración es quemar combustóleo o gas natural en aire comprimido e inyectar los gases de combustión a presión en el ácido. En otro método se fuerzan gases de combustión o aire caliente en una torre con relleno o vacía, en la que se riega el ácido diluido. En este procedimiento se volatiliza con el vapor cierta cantidad de  $P_2O_5$ . En algunas instalaciones Swenson se emplean evaporadores de vacío hechos de plomo duro y colocados en serie o en paralelo.

La reacción entre el ácido sulfúrico y la roca fosfórica, para obtener ácido fosfórico, es la siguiente:



La producción de ácido fosfórico por vía húmeda supone los siguientes pasos: a) disolución de la roca en ácido sulfúrico, b) retención de la sus

pensión ácida, hasta que los cristales de sulfato de calcio alcancen el tamaño adecuado, c) separación del sulfato de calcio por filtración, d) concentración del ácido hasta el valor deseado.

El diagrama de la fig. 6 muestra su fabricación. En este proceso se utiliza roca fosfórica - que contiene entre 30 y 35% de  $P_2O_5$ , muy pulverizadas. El tiempo de retención de las sustancias - reaccionantes en el reactor es de unas ocho horas. El calor producido en la reacción entre la roca - fosfórica y el ácido sulfúrico exige la refrigeración del reactor. El ácido sulfúrico empleado es - normalmente de 66°Bé (93-98%).

La cristalización del sulfato de calcio es una fase muy importante del proceso. La solución - debe estar sobresaturada para que se produzcan los cristales, pero una gran sobresaturación puede conducir a la formación de numerosos cristalitos pequeños, difíciles de filtrar y lavar.

La filtración es una operación difícil que exige condiciones muy precisas. El tipo de filtros varía en las diversas fábricas. Se utilizan filtros prensa y filtros rotatorios a vacío. Actualmente se extiende el uso de filtros a vacío horizontales, especialmente los rotatorios, formados por una serie de paneles en forma de sector, montados alrededor de una válvula automática central - que conecta cada sector consecutivamente, con la mezcla ácida y con los líquidos de lavado de concentración escalonada.

La concentración que se obtiene directamen-

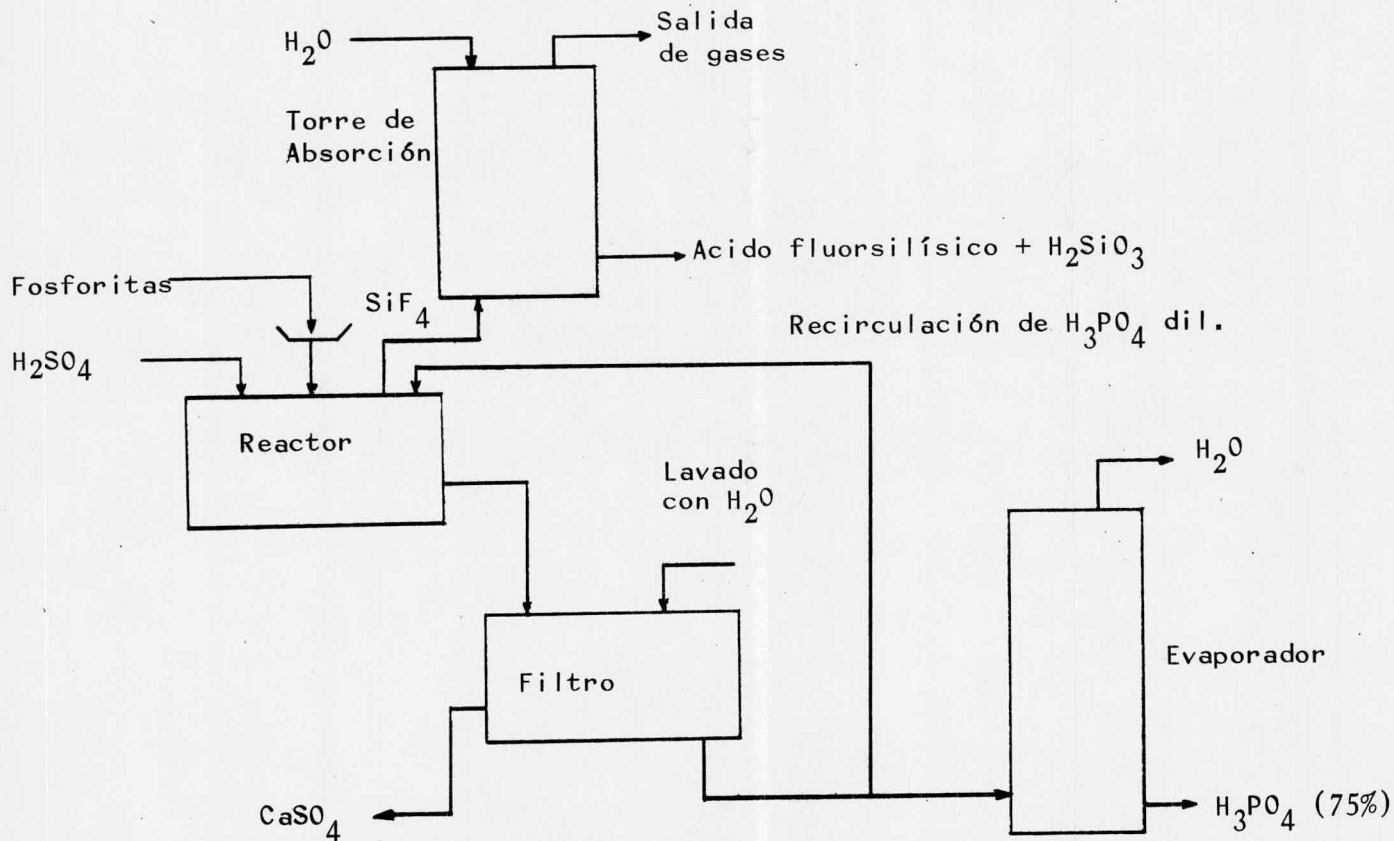


Fig. 6



te es del 32-33% de  $P_2O_5$ . Para conseguir concentra ciones superiores se usan evaporadores a vacío.

La mayor o menor eficacia del proceso depen de de las pérdidas de  $P_2O_5$  en la reacción y en la filtración, por la disolución incompleta de las ro cas, por la formación de fosfatos insolubles o por lavado insuficiente de la masa filtrada.

El costo de la roca fosfórica y del ácido - sulfúrico suponen la mayor parte del costo del áci do fosfórico. La mayoría de las fábricas tienen su propia instalación de obtención de ácido sulfúrico.

#### Proceso a la anhídrita.

El ácido fosfórico de 40 a 50% de  $P_2O_5$  se - puede producir directamente, sin evaporación, em- pleando el proceso a la anhídrita en el cual el - sulfato de calcio se produce sin agua de cristali- zación. Existen ventajas obvias en la eliminación- de la etapa de cristalización. Sin embargo, esto - requiere una operación a 266°F, siendo calentados- los reactores indirectamente con vapor. La corro- sión es más severa en este proceso, la filtración- más difícil y se requiere un lavado adicional. Nor dengren efectuó un trabajo considerable sobre este proceso y algunas plantas se construyeron emplean- do un filtro de banda de charolas de Nordengren.

El proceso a la anhídrita no ha sido un mé- todo practicado para la producción de ácido fosfó- rico debido a problemas de corrosión, temperatura, filtración y lavado. De acuerdo a Nordengren son- tres los factores importantes en este proceso: tem

peratura, concentración y tiempo.

### Proceso al semihidrato.

En el Japón, el proceso al semihidrato se desarrolló con el objeto de tener un yeso de alta-pureza como un subproducto que se puede vender para los productores de yeso para recubrimientos. En este proceso el semihidrato se convierte al dihidrato por siembra. El proceso japonés está basado sobre el trabajo original del profesor Horii y Murakami de la Universidad de Tohoku.

Otro logro, tal como el proceso Singmaster & Breyer, es la producción de un ácido de 42% de  $P_2O_5$  sin concentración. Otra vez, el semihidrato es recristalizado al dihidrato. Otra ventaja es que este método incluye tiempos de reacción menores debido a las temperaturas mayores; estas temperaturas mayores resultan en una viscosidad menor y una filtración más rápida. También los rendimientos pueden ser mayores ya que el  $P_2O_5$  contenido en el precipitado de yeso es menor, la reacción es más rápida y la concentración del ácido es mayor, lo cual puede resultar en un equipo de reacción más pequeño.

Las desventajas en algunos de los procesos al semihidrato incluyen un incremento en la corrosión como resultado de las temperaturas mayores (pero menos severa que en el proceso a la anhídrita) y dificultades en la filtración. Sin embargo, estos problemas se resuelven en algunos de los procesos actuales.

Se requieren temperaturas mayores para el proceso al semihidrato y menores para el proceso al dihidrato. Waggaman ha encontrado las curvas teóricas que representan únicamente condiciones promedio y que el equilibrio práctico varía considerablemente en las plantas comerciales.

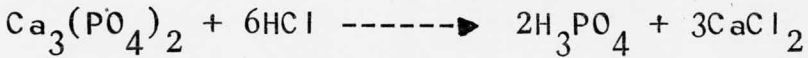
## OTROS PROCESOS DE VIA HUMEDA

### Acidulación con clorhídrico.

En muchas partes del mundo el ácido clorhídrico puede disponerse como subproducto de bajo costo. En efecto, la disposición de ácido clorhídrico como subproducto es un factor importante en los estudios de localización de plantas de procesos de clorinación.

También, en algunas partes del mundo, la sosa caústica tiene un gran mercado en donde el cloro no lo tiene y no es posible construir una planta eficiente de cloro-sosa a menos que se encuentre una aplicación para el cloro. La conversión del cloro a ácido clorhídrico devalúa al cloro, sin embargo, en ciertos casos se puede justificar. Otra ventaja es el hecho de que la acidulación con ácido clorhídrico y una subsecuente extracción con solvente puede producir un producto de grado alimenticio, competitivo con el ácido de horno. También, el tiempo de lixiviación se reduce considerablemente, la roca no se tiene que moler finamente como se requiere para una digestión con ácido sulfúrico. Se requiere un equipo menor para filtración y evaporación y puede emplearse mineral de bajo grado.

La adición de clorhídrico a la roca resulta en una serie de reacciones complejas, que se complica con las impurezas presentes la principal es:



Varios procesos se han sugerido para la descomposición del fosfato de calcio con ácido clorhídrico. Algunos de ellos conducen a la formación de mezclas de fosfato de calcio, cloruro de calcio y ácido fosfórico que no tiene aplicación comercialmente. Hasta hace poco se encontró un método que logra la descomposición completa del fosfato con ácido clorhídrico y la recuperación del ácido fosfórico.

### Acidulación con nítrico.

La situación en este caso es diferente, el ácido nítrico es un poco más caro que el ácido sulfúrico y también se requiere más ácido nítrico que sulfúrico en la obtención de ácido fosfórico. Sin embargo, la situación no es totalmente mala ya que el nitrato de calcio tiene un valor como fertilizante por virtud de su contenido de nitrógeno. El nitrato de calcio es bastante higroscópico.

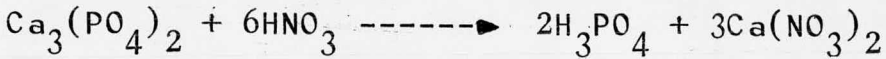
La acidulación con ácido nítrico se ha empleado por cerca de 40 años pero únicamente en la fabricación de mezclas fertilizantes. El ácido que se obtenía no se había logrado refinar hasta el punto de que fuese un ácido puro como se ha logrado últimamente en dos patentes publicadas en 1965. El proceso utiliza la eliminación del flúor y una eliminación más completa del nitrato de calcio de-

lo que se había logrado en la producción de ácido-fosfórico grado fertilizante. Para lograr la mayor ventaja, la acidulación con ácido nítrico deberá encontrarse unida a una planta de amoníaco con facilidades de ácido nítrico. Que tenga facilidades para la venta de nitrato de amonio, nitrato de calcio, y otros productos nitrogenados que son subproductos en la fabricación de ácido fosfórico.

Económicamente, este proceso es competitivo con el proceso convencional de acidulación con ácido sulfúrico, cuando se une a una planta que produce compuestos nitrogenados y amoníaco.

El proceso se puede dividir en 4 partes: -  
1) Acidulación de la roca con eliminación de flúor,  
2) Eliminación del nitrato de calcio por cristalización, 3) Eliminación del calcio y nitrato residuales y la concentración del producto, 4) Conversión del nitrato de calcio tetrahidratado en un fertilizante nitrogenado que se pueda vender, generalmente nitrato de amonio. La producción de ácido fosfórico con ácido nítrico está basada en los siguientes conceptos: a) El flúor de la roca se debe eliminar en las primeras etapas del proceso por algún medio que no produzca contaminación del ácido-fosfórico final, b) El nitrato de calcio tetrahidratado deberá eliminarse por cristalización, observando las condiciones óptimas del proceso; esto es necesario para mantener el ácido sulfúrico requerido para la eliminación del calcio residual en un mínimo absoluto, c) El nitrato residual deberá eliminarse evitando una temperatura alta de destilación del ácido fosfórico y nítrico contaminados con compuestos de flúor, para evitar la corrosión,

d) El nitrato de calcio tetrahidratado debe conver  
tirse económicamente a nitrato de amonio y separar  
lo del carbonato de calcio con el fin de obtener -  
un fertilizante con un contenido alto de nitrógeno.  
Las reacciones que toman lugar son muchas y muy va  
riadas, sin embargo la principal es:



Las reacciones adicionales son la disolu- -  
ción de los fosfatos de fierro y aluminio para pro  
ducir los nitratos correspondientes y ácido fosfó-  
rico. El mecanismo de reacción del fluoruro de cal  
cio con el ácido nítrico y la sílice no se ha acla  
rado aún, aunque se cree que se forma ácido fluor-  
silísico el cual se descompone a alta temperatura-  
produciendo tetrafluoruro de silicio y fluoruro de  
hidrógeno.

CAPITULO III  
NORMA DE CALIDAD

Esta norma proporciona las especificaciones de calidad que debe cumplir la roca fosfórica de uso agrícola, es decir a aquella roca fosfórica empleada como fertilizante de aplicación directa al suelo y como materia prima para la producción de superfosfatos y ácido fosfórico. Por lo tanto el presente capítulo está relacionado fundamentalmente con la discusión de dichas especificaciones de calidad.

La roca fosfórica tiene diversas aplicaciones, pero su mayor uso es como materia prima en la producción de fertilizantes, habiendo adquirido últimamente una creciente importancia como fertilizante de aplicación directa al suelo.

En México la industria de los fertilizantes utiliza la roca fosfórica como fuente de fósforo para la producción de superfosfato simple y triple así como ácido fosfórico por vía húmeda.

Hasta la fecha se ha manejado comercialmente roca con las siguientes calidades:

66 % BPL	-----	30.3 % $P_2O_5$
68 % BPL	-----	31.2 % $P_2O_5$
70 % BPL	-----	32.1 % $P_2O_5$
72 % BPL	-----	33.1 % $P_2O_5$
75 % BPL	-----	34.4 % $P_2O_5$



Es común que en la práctica no se realicen transacciones comerciales con roca fosfórica de contenidos menores a 65.4% BPL ó 30% de  $P_2O_5$ . La estructuración que pueden adoptar las especificaciones de calidad para roca fosfórica es la siguiente: La roca de aplicación directa al suelo tendrá un sólo grado de calidad, en tanto que la roca para producción de fertilizantes se subdividirá en 3.

Las características que debe reunir la roca fosfórica están referidas tanto a los elementos fundamentales como a los secundarios, de modo que los parámetros de control que surgen son:

1.- Factores determinantes para el control de la roca fosfórica para aplicación directa al suelo:

- a) Fósforo como  $P_2O_5$
- b) Calcio como  $CaO$
- c) Flúor como  $F^-$
- d) Humedad como pérdida de peso a la estufa
- e) Tamaño de partícula

2.- Factores determinantes para el control de calidad de la roca fosfórica para producción de fertilizantes:

- a) Fósforo como  $P_2O_5$
- b) Calcio como  $CaO$
- c) Flúor como  $F^-$
- d) Sílice como residuo insoluble en ácido
- e) Carbonatos como  $CO_2$
- f) Hierro y aluminio como  $R_2O_3$
- g) Materia orgánica como pérdida de peso a



- la calcinación
- h) Cloruros como  $\text{Cl}^-$
  - i) Humedad como pérdida de peso a la estufa
  - j) Tamaño de partícula

## ROCA FOSFORICA PARA PRODUCCION DE FERTILIZANTES

En este grupo están considerados 2 usos fundamentales a que se destina la roca fosfórica que son: producción de ácido fosfórico por vía húmeda y producción de superfosfatos. Estos usos y otros más consumen una gran cantidad de roca producida a nivel mundial, situación que obliga a la utilización de roca proveniente de diversos yacimientos - con la consecuente variabilidad en los contenidos de fósforo y otros elementos constituyentes. Así - pues encontraremos agrupadas a las rocas en diversos tipos de roca y donde cada tipo nos representa un determinado uso que se le da a la roca.

A su vez, cada tipo de roca podrá o no contener uno o más grados de calidad donde cada uno - de ellos indicará un determinado nivel de existencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . A continuación se proporcionan los - principales factores a considerar en el control de calidad de la roca que servirá como materia prima - en la producción de fertilizantes.

### Tamaño de partícula.

Tenemos aquí algunas limitantes como son: - el máximo tamaño de partícula que es capaz de tolerar el molino y el máximo tamaño de partícula con el cual no se verá disminuida la capacidad de molienda.

En el primer punto tenemos que los molinos comúnmente utilizados en nuestras plantas aceptan un tamaño máximo de partícula de 19.0 mm que corresponde a 3/4 de pulg., el cual en caso de ser alimentado al molino, provoca fuertes vibraciones que pueden ocasionar graves daños al equipo.

La experiencia que posee Guanos y Fertilizantes de México, S.A. ha demostrado empíricamente que cuando el tamaño de partícula de la roca excede 2.0 mm que corresponde a las mallas # 9 Tyler o # 10 U.S.S., disminuye la capacidad de molienda. De este modo se debe procurar que la roca no contenga partículas de 19.0 mm o mayores y a la vez que se garantice cuando menos que el 90.0% de la roca no exceda de 2.0 mm de tamaño. Es común que las rocas comerciales provenientes de diversos yacimientos contengan un análisis granulométrico que en todos los casos cumple con las especificaciones anteriores.

### Dureza.

El grado de dureza ejerce su influencia en la sección de molienda, la cual resulta tanto más costosa cuanto mayor grado de dureza tiene la roca, pues el tiempo de molienda se prolonga, por este hecho, empíricamente se ha observado que cuando la dureza excede las 5 unidades de la escala Mohs, el costo de molienda comienza a ser mayor de lo recomendable. Sin embargo consideramos que dadas las mismas características de este parámetro no se vea más que como un aspecto accesorio y de momento fuera de control.

### Humedad.

Dado que es común que todos los sistemas de molienda sean sistemas cerrados, el papel que juega el contenido de humedad en la roca es muy importante, pues el calor generado por la fricción entre las masas del molino y la roca evapora cierta parte del agua existente en la roca, la cual de manera gradual va incrementando el valor de la humedad relativa dentro del sistema y esto provoca - - apelmazamientos en los aparatos de recolección, en el molino, en las paredes de los conductos, etc. - Por lo anterior y razones de índole económica es usual exigir 1.0% máximo de humedad.

Generalmente se cumple con ese contenido, y en aquellos casos que lo exceden resultan ser casos particulares y no la generalidad.

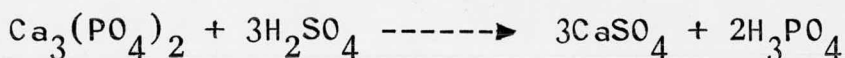
### Fósforo.

Este es el elemento constituyente fundamental de la roca y es el que más influencia tiene en la elección y calificación de las rocas. El contenido de fósforo generalmente se expresa como  $P_2O_5$  y variará de acuerdo al tipo de apatita de que se trate, en el caso de la fluorapatita, este valor es de aproximadamente 42.0% aún cuando en la práctica nunca se logre este valor por la existencia de impurezas.

A continuación analizaremos cual es el efecto que producen las variaciones de  $P_2O_5$  sobre los procesos de ácido fosfórico y superfosfatos, y procuraremos determinar cual es el contenido mínimo de  $P_2O_5$  para no producir variaciones en dichos pro

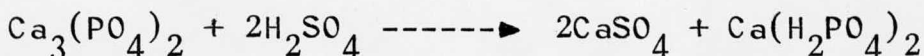
cesos y al mismo tiempo cumplir con la calidad exigida en los productos finales correspondientes.

En el caso de la fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda la reacción resumida es la siguiente:



El proceso consiste a grandes rasgos en la disolución de los fosfatos, los cuales una vez disueltos deben concentrarse hasta llegar a un contenido final de 52 - 58% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La eficiencia de disolución de los fosfatos es de aproximadamente 94 - 97%, si a esto sumamos las pérdidas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  que por diversas causas se presentan a lo largo del proceso, vemos que el contenido inicial de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la roca se va reduciendo considerablemente, esto nos impide usar roca con bajo contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pues el costo de concentración del ácido sería demasiado alto. Empíricamente se ha determinado que el porcentaje mínimo de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en la roca para producción de ácido fosfórico es de 30.0% aún cuando se recomienda utilizar roca con 33.0% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

En el caso de la fabricación de superfosfatos la reacción que se lleva a cabo es:



Esto es, se hace pasar el fosfato tricálcico a fosfato monocálcico que es la forma en que más fácilmente es asimilado por los vegetales.

El grado de conversión de fosfato tricálcico a monocálcico varía grandemente por diversas causas, pero en general empíricamente se ha observado que no se puede utilizar en la fabricación tanto de superfosfato simple como triple, una roca conteniendo menos del 33% de  $P_2O_5$  a fin de no alterar grandemente el proceso de producción ya establecido y lo que es más importante cumplir con el mínimo requerimiento del  $P_2O_5$  asimilable exigido que es del 18.5% y 45.0% para el superfosfato simple y el superfosfato triple respectivamente.

### Calcio.

El calcio como uno de los constituyentes fundamentales de la roca también se encontrará presente en ella en una relación fija teóricamente. En el caso de la fluorapatita, el contenido de calcio es de 55.0% aproximadamente.

En la realidad este contenido se puede ver disminuido en el caso de que la roca contenga impurezas no calcáreas, pero este valor se verá aumentado en el caso de que las impurezas sean de origen calcáreo.

El calcio reacciona de igual manera tanto en la producción de ácido fosfórico como en la de superfosfatos, en ambos casos, se forma sulfato de calcio, de modo que un exceso de calcio nos obligará a incrementar la cantidad de ácido sulfúrico a fin de asegurar que no quede fósforo sin reaccionar. Por otro lado, la formación del sulfato de calcio en sí crea problemas, pues en el caso del ácido fosfórico aumentará la masa de filtración, -

operación que encierra ciertos problemas. En el caso de superfosfatos, el sulfato de calcio producido puede formar una capa externa insoluble que impide el completo ataque de la roca. El contenido de calcio se expresa como CaO.

Prácticamente se determina que una roca contiene un exceso de calcio a partir de la relación  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , la cual considerando la fluorapatita, teóricamente es:

$$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 = \frac{10 \text{ CaO}}{3 \text{ P}_2\text{O}_5} = \frac{560}{426} = 1.31$$

En el caso de haber un exceso de calcio en la roca, evidentemente el valor de la relación será superior al teórico.

Basándonos en los resultados del concurso analítico que sobre roca fosfórica patrón posee Guanomex podemos establecer los valores siguientes como parámetros de control.

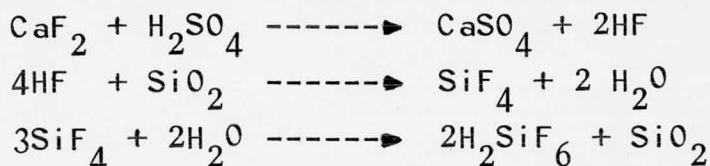
$$\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.31 \text{ mín. ; } \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.50 \text{ máx.}$$

Sin embargo, controlando el contenido de calcio y fósforo, automáticamente se controla la relación, o sea que el valor para el calcio debe ser fijado de acuerdo a la relación y al contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### Flúor.

Tratándose de la fluorapatita el flúor se encuentra como fluoruro de calcio dentro de la mis

ma matriz de la roca. El fluoruro de calcio reacciona con el ácido sulfúrico de la siguiente manera:



Las reacciones anteriores se llevan a cabo tanto en la producción de ácido fosfórico como de superfosfatos, las dos primeras reacciones producen compuestos fluorinados volátiles que se escapan en ambos casos, pero aún así, queda un gran remanente de flúor en el producto que origina algunos problemas de corrosión.

Tratándose del proceso de ácido fosfórico, además de los problemas de corrosión generados por el flúor, se tiene que se forman ciertos compuestos fluorinados que crean problemas en la etapa de filtración.

En el caso de la elaboración de superfosfatos, el problema fundamental resulta porque en los efluentes tanto líquidos como gaseosos se presentan altas concentraciones de flúor ocasionando problemas de contaminación, además, el superfosfato no deberá contener una alta concentración de flúor, pues este tiene efectos tóxicos sobre los vegetales.

Puesto que el flúor está formando parte integral de la fluorapatita, su contenido en ella está dado en una relación siempre constante teórica-

mente, la cual es:

$$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 = \frac{3 \text{ P}_2\text{O}_5}{2 \text{ F}} = \frac{426}{38} = 11.2$$

En la realidad esta relación siempre es menor a su valor teórico, ya que generalmente se encuentra en la roca flúor en forma de otros compuestos aparte de la fluorapatita.

En base a los resultados de análisis de que dispone Guanomex, se recomienda que tanto para la roca de producción de ácido fosfórico como aquella para producir superfosfatos deben contener un máximo de 3.8% de fluoruro. El contenido de flúor se expresa como F<sup>-</sup>.

### Sílice.

Dado que el fosfato tricálcico de la roca fosfórica se encuentra atrapado en una matriz silíce, es común encontrar sílice en casi todas las rocas fosfóricas.

El análisis de los efectos de la sílice en los procesos de ácido fosfórico y superfosfatos resulta aún más complejo cuando como en nuestro caso la roca es fluorapatita, ya que como se vió en el caso del flúor, este reacciona con la sílice para dar el tetrafluoruro de silicio que es volátil y además fracciones de este último reaccionan a su vez con agua para dar ácido fluorsilísico más dióxido de sílice.

Esto quiere decir que tratándose de fluorapatita debe existir un contenido mínimo de sílice,



de modo que reaccione con el flúor existente en la roca y evite los problemas debidos a la presencia del flúor. Pero este contenido de sílice no deberá ser mucho mayor por lo siguiente:

En la producción de ácido fosfórico dificulta las operaciones de filtración además en ocasiones la sílice reacciona con el ácido sulfúrico formando compuestos gelatinosos difícilmente filtrables, también crea problemas de incrustación en los evaporadores.

En la producción de superfosfatos, su in-fluencia es menor y está más bien relacionada con problemas de contaminación de los efluentes líquidos, pues con relación al superfosfato en si, lo que ocurre es que la sílice que no reacciona con el flúor es liberada formando sílice gelatinosa que tiene influencia en el estado físico del superfosfato.

El contenido de sílice se expresa como residuo insoluble en ácido el cual se supone que está compuesto principalmente por  $SiO_2$ . La relación estequiométrica en que se halla el flúor con respecto a la sílice es de aproximadamente 2.0, y nos representa la cantidad mínima de sílice que se debe encontrar presente en la roca para asegurar que reaccionará con el flúor existente.

En base a lo anterior, y al ya mencionado concurso de roca patrón podemos establecer lo si-guiente sin perder la cifra de la cantidad de flúor establecida como máximo.

	%	F/SiO <sub>2</sub>
R.I.A. Mínimo	1.9	2.0
R.I.A. Máximo	9.5	0.4

### Carbonatos.

Los carbonatos normalmente se detectan por una alta relación CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, debido precisamente a la existencia de carbonato de calcio. Al entrar en contacto el carbonato de calcio con el ácido sulfúrico se produce la siguiente reacción:



El desprendimiento de CO<sub>2</sub> se manifiesta a través de la espuma formada en el ataque. Si este hecho se mira desde el punto de vista de la producción de ácido fosfórico resulta ser un inconveniente, pues se ve reducida la capacidad de los reactores, incluso cuando existe una alta concentración de carbonatos, es necesario adicionar antiespumantes.

En tanto que en la producción de superfosfatos, el desprendimiento de CO<sub>2</sub> es benéfico, pues se favorece el ataque al presentar la roca una mayor área de reacción y comunica porosidad al material final.

En ambos casos un valor alto de la relación CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, es inconveniente porque nos indica un mayor consumo de ácido sulfúrico. El contenido de carbonatos se expresa como CO<sub>2</sub>.

La tendencia es que el valor de CO<sub>2</sub> disminu

ye cuando se incrementa el del  $P_2O_5$ , además con ba se a los datos de las tablas de análisis y en rela ción a lo discutido anteriormente se establece:

$$CO_2 = 1.0\% \text{ mín.} ; \quad CO_2 = 4.0\% \text{ máx.}$$

### Fierro y aluminio.

Estos elementos al igual que otros metales menores, existen en la roca fosfórica al estado de óxidos, silicatos, fosfatos, o carbonatos. Ellos son más o menos solubilizados en el curso del ataque del ácido dependiendo del estado en que se encuentren o de las condiciones de ataque. Sus efectos son particularmente importantes cuando se usa roca con un bajo contenido de  $P_2O_5$ .

De estos dos elementos es el fierro el que tiene mayor importancia a causa de su tendencia a formar con el ácido fosfórico, complejos de consis tencia coloidal que afectan perjudicialmente al es tado físico de los productos fabricados. Es usual expresar el contenido de fierro y aluminio de mane ra conjunta y en su forma de óxidos conociéndose este valor como  $R_2O_3$ . De las tablas de análisis se observan variaciones desde 0.49% hasta 3.09% e inclusive hay valores que llegan hasta 5.97% en la roca de Zimapán, Hgo. aún cuando no son el caso más representativo.

Existe una tendencia general a que el valor de  $R_2O_3$  disminuye cuando aumenta el del  $P_2O_5$ , pero esto en ocasiones no se cumple del todo. Tomando como base los resultados de análisis que dispone Guanomex, se considera que el valor máximo de  $R_2O_3$

en la roca es:

$$R_2O_3 = 3.0\% \quad \text{máximo}$$

### Materia orgánica.

En el momento del ataque ácido a la roca - también se ataca a la materia orgánica, la cual es parcialmente carbonizada y parcialmente solubilizada por la acción del ácido sulfúrico.

El ataque a la materia orgánica ocasiona la formación de espuma que como se vió en el caso de los carbonatos, reduce la capacidad efectiva de los reactores, además, este mismo ataque en el caso de fabricación del ácido fosfórico imparte una coloración oscura al producto obtenido y en el caso de producción de superfosfatos en ocasiones le imprime un olor fétido. Según información bibliográfica disponible, cantidades moderadas de materia orgánica en el proceso de fabricación de ácido fosfórico favorecen el crecimiento de los cristales de sulfato de calcio mejorandose consecuentemente las condiciones de filtración.

Aún cuando los datos que se poseen no son abundantes, si hay una tendencia general en los valores de materia orgánica a incidir en el rango de 1.0-2.0%. En base a lo anterior, se propone:

$$\text{Materia orgánica} = 1.5\% \quad \text{máximo}$$

### Cloruros.

La presencia de cloruros en la roca generalmente se da en muy bajas cantidades, pero aún así,

sus efectos son notables principalmente desde el punto de vista de la corrosión.

En la producción de ácido fosfórico, los cloruros son completamente disueltos por el ácido fosfórico y concede un carácter sumamente corrosivo al producto. Esto, daña seriamente el equipo de producción tanto más cuanto menor sea la calidad del acero inoxidable utilizado en la construcción del mismo.

En la producción de superfosfatos, el problema se presenta pero de manera menos crítica que en el caso anterior.

Existe muy poca información bibliográfica--relacionada con este punto sin embargo, a través de boletines y revistas proporcionadas por International Fertilizer Development Center (IFDC) y Tennessee Valley Authority (TVA) podemos establecer los siguientes valores para cloruros.

Para producción de ácido fosfórico = 0.02% máximo  
Para producción de superfosfatos = 0.50% máximo

#### ROCA DE APLICACION DIRECTA

La roca fosfórica de aplicación directa al suelo ha adquirido una gran importancia por ser utilizada como fuente de  $P_2O_5$  en su forma natural de fosfato tricálcico, sin embargo no se cuenta con criterios de selección bien definidos de modo tal que permitan una adecuada evaluación de su calidad.

Esta roca no es sometida a ningún proceso químico de transformación y en términos generales sólo debe ser sometida a un proceso físico de molienda a un grado de finura que el aprovechamiento que de ella haga el suelo sea óptimo.

A continuación haremos un breve análisis de los factores que consideramos determinantes para el control de calidad de este tipo de roca, valiéndonos de información disponible y tomando como base algunos aspectos ya discutidos en el caso de la roca para producción de fertilizantes.

#### Tamaño de partícula.

En este caso el tamaño de partícula que posea la roca es un factor de suma importancia ya que la asimilación de los compuestos fosforados que contiene se relaciona de manera directa con este factor.

La granulometría recomendada, para este efecto es:

+ 841 micrómetros	0.0%
- 841 micrómetros + 149 micrómetros	20.0%
- 149 micrómetros	80.0%

#### Fósforo.

Dado que la roca de aplicación directa es una fuente de  $P_2O_5$ , este elemento al igual que en el caso de la roca para producción de fertilizantes es el determinante tanto en su clasificación como en su selección. El contenido de  $P_2O_5$  recomendado, para este tipo de roca es de 20.0% mínimo.

### Calcio.

El control sobre este elemento se debe fundamentalmente al hecho de que es sumamente bajo el contenido de  $P_2O_5$  requerido para cumplir con la exigencia de calidad y se pueden utilizar otros compuestos fosforados que sin ser roca fosfórica (fluorapatita), pueden sustituirla con facilidad como es el caso del fosfato de aluminio.

De este modo el control del calcio se hará como CaO y el contenido mínimo de CaO que correspondería a un mineral de fluorapatita con 20.0% de  $P_2O_5$  es de 26.2%. Cabe hacer la aclaración de que un exceso de CaO no revierte una gran importancia.

### Flúor.

El contenido de flúor en la roca de aplicación directa debe ser controlado por el carácter tóxico que ejerce sobre los vegetales.

La concentración comúnmente aceptada, para el flúor en este tipo de roca es de 4.0% máximo y se considera que valores más altos son dañinos.

### Humedad.

En este punto es permitido un mayor contenido de humedad que en el caso de la roca para producción de fertilizantes, lo comúnmente aceptado es 5.0% máximo.

Resumiendo podemos presentar de manera conjunta los valores propuestos para cada uno de los parámetros discutidos en la siguiente forma:

### Roca fosfórica para uso agrícola

Tipo I.- Roca fosfórica de aplicación directa al-suelo.

Grado de calidad A.- Roca de 43.5 BPL mínimo

Tipo II.- Roca fosfórica para la producción de fertilizantes.

Grado de calidad A.- Roca de 65/70 BPL

Grado de calidad B.- Roca de 72/75 BPL

Grado de calidad C.- Roca de 76/78 BPL

### Características geométricas

Roca fosfórica tipo I:

	% mínimo
+ Malla de 841 micrómetros de abertura	0.0
- Malla de 149 micrómetros de abertura	80.0

Roca fosfórica tipo II, en sus tres grados de calidad:

	% mínimo
+ Malla de 19 mm de abertura	0.0
- Malla de 2 mm de abertura	90.0

Nota: Las equivalencias de los tamices especificados son:

<u>Abertura de malla</u>	<u>Tamiz US Standard</u>	<u>Tamiz Tyler</u>
19 mm	3/4"	3/4"
2 mm	10	9
841 micrómetros	20	20
149 micrómetros	100	100



Características Físicas y Químicas.

Especificación	Tipo I	Tipo II		
	Grado A	Grado A	Grado B	Grado C
% Humedad máximo	5.0	1.0	1.0	1.0
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total mínimo	20.0	30.0	33.0	35.0
% CaO mínimo	26.2	39.3	43.2	45.8
máximo	--	45.0	49.5	61.9
% F máximo	4.0	3.8	3.8	3.8
% R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> máximo	--	3.0	3.0	3.0
% CO <sub>2</sub> mínimo	--	--	1.0	1.0
máximo	--	4.0	4.0	4.0
% R.l.A. mínimo	--	1.9	1.9	1.9
máximo	--	9.5	6.5	2.5
% Pérdida de peso a la calcinación máximo	--	2.5	2.5	2.5
% Cl máximo (*)	--	0.02	0.02	0.02

(\*) Para roca fosfórica destinada a la fabricación de superfosfatos se tolera un contenido de cloruros máximo de 0.5%.

## CAPITULO IV

### RAYOS X.

Los Rayos X pueden ser definidos como radiación electromagnética de longitud de onda  $\sim 10^{-5}$  a  $\sim 100 \text{ \AA}$  producida por desaceleración de electrones de alta energía y/o por transiciones de electrones en las órbitas internas de los átomos. Fueron descubiertos por Röntgen, en 1895, al observar que - en los tubos de rayos catódicos se producía un tipo de radiación que tenía la sorprendente propiedad de atravesar los cuerpos opacos.

La radiación de  $10^{-5} \text{ \AA}$  es producida en el betatrón operando a  $\sim 1 \text{ GV}$ ;  $100 \text{ \AA}$  representa el espectro de la banda K de los elementos más ligeros. En espectrometría de Rayos X convencional, la región espectral de interés es  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  (U K $\alpha$ ) a  $\sim 20 \text{ \AA}$  (F K $\alpha$ ). En espectrometría de Rayos X ultra blandos, la región de interés es  $\sim 10 \text{ \AA}$  a  $\sim 100 \text{ \AA}$  (Be K $\alpha$ ).

La naturaleza de los Rayos X se conoció, cuando la difracción de ellos por los cristales - fué descubierta por Laue, en 1912, atribuyendo a los Rayos X el carácter de radiación electromagnética, según la teoría ondulatoria de Maxwell y - Thompson.

#### Producción del espectro de Rayos X.

El procedimiento más usual y práctico para producir Rayos X está basado en el hecho de que - cuando una partícula, con masa muy pequeña, se acelera fuertemente de forma que posea una considerable energía cinética y se hace incidir sobre un ma

terial (un metal, por ejm.), parte de dicha energía se invierte en la producción de Rayos X, merced a la perturbación que el impacto produce en el estado energético de los átomos de dicho material.

Las partículas que comúnmente se utilizan para producir el bombardeo del material emisor son los electrones, recibiendo el nombre de tubo de Rayos X el dispositivo experimental correspondiente. Según que los electrones sean emitidos por efecto-térmico en un filamento incandescente o por efecto del choque de iones positivos gaseosos sobre una superficie metálica, los tubos de Rayos X se clasifican en tubos de cátodo incandescente o de Coolidge y tubos de gas. Estos últimos están casi completamente en desuso actualmente.

La propia radiación X emitida por un tubo puede excitar Rayos X en cualquier material cuando posee energía suficiente, la cual, lógicamente es superior a la de la radiación excitada. La radiación que se obtiene mediante este mecanismo de transferencia de energía se denomina radiación de fluorescencia, la cual ofrece un interés particular y creciente en análisis por ser el fenómeno básico de la espectrometría de fluorescencia de Rayos X. Es obvio que el espectro característico de los elementos excitados por bombardeo electrónico es idéntico cualitativamente al espectro excitado por fluorescencia. La única diferencia entre ambos procesos de producción de Rayos X radica en el método empleado para suministrar la energía de excitación a los átomos, electrones en un caso y fotones en el otro.

Un tubo de Rayos X es, básicamente un tubo de alto vacío conteniendo un cátodo calentado (emisor de electrones) y un ánodo, o blanco. Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados a través de un campo de alto voltaje entre el blanco y el cátodo. Al impacto con el blanco, la corriente de electrones es rápidamente llevada al reposo. Ellos transfieren su energía cinética a los átomos del material que está haciendo el papel de blanco. Parte de la energía cinética se emite en forma de un espectro continuo cubriendo un amplio rango de longitudes de onda. Esto es debido a la desaceleración de los electrones que chocan por sucesivas colisiones con los átomos del material del blanco. Consecuentemente, los cuantos emitidos son, por lo general, de longitud de onda más larga que la longitud de onda límite; la elevación de la intensidad del continuo hacia un ancho máximo y disminución gradualmente con el incremento de la longitud de onda. La longitud de onda límite corresponde al voltaje a través del tubo de Rayos X, dada por la ecuación de Duane-Hunt, y es independiente del elemento del blanco,

$$\lambda^{\circ} \text{ (en } \text{Å}) = \frac{hc}{eV} = \frac{12,400}{V}$$

en donde V es el voltaje del tubo de Rayos X en volts, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, y c es la velocidad de la luz. Un aumento en el voltaje del tubo da por resultado un incremento en la energía emitida y un movimiento de la distribución espectral hacia longitudes de onda más cortas. La longitud de onda de máxima intensidad es alrededor de 1.5 veces el límite de la

longitud de onda corta. La intensidad del espectro aumenta con el número atómico del elemento del blanco.

Si está disponible suficiente energía, la transferencia de energía del haz de electrones que chocan, puede arrojar un electrón de una de las capas interiores de los átomos que constituyen el material de blanco. El lugar del electrón arrojado es rápidamente llenado por un electrón de una capa todavía más exterior. Así, el átomo ionizado vuelve a su estado normal en una serie de pasos, en cada uno de los cuales, un fotón de Rayos X de energía determinada es emitida (radiación fluorescente). Estas transiciones hacen surgir la línea característica del espectro del material en el ánodo o en un espécimen empastado en el blanco. Cuando se origina en un tubo de Rayos X, estas líneas estarán superpuestas en una forma continua. El espectro de Rayos X característico de un elemento también puede ser excitado por irradiación de una muestra con un haz de Rayos X si la radiación X primaria es suficientemente energética para ionizar una capa interior. La serie de líneas K se obtienen cuando un electrón de la capa K más profunda es desalojado; se originará de electrones que caen de las órbitas L o M dentro de la vacante en la capa K. Las vacantes correspondientes a las capas L se llenan con electrones de transición de capas exteriores y dan origen a la serie L.

La energía necesaria para lanzar completamente un electrón de un átomo es mayor que aquella liberada por electrones de las capas exteriores que caen para llenar la vacante. Está relacionada-

con la longitud de onda de la arista de absorción para la transición particular. Una serie espectral será excitada por una radiación continua sólo cuando la longitud de onda límite  $\lambda_0$  sea más corta que la arista de absorción de las series. Como  $\lambda_0$  depende del voltaje aplicado al tubo de Rayos X, hay un potencial crítico de excitación, abajo del cual, las líneas de una serie espectral no serán excitadas por la radiación primaria. En esta longitud de onda crítica hay una elevación aguda en la absorción de la radiación X chocando sobre el elemento.

Conforme disminuye la longitud de onda de la radiación incidente, hay una ionización sucesiva, primero los electrones de las capas M, luego en las capas L conforme las aristas de absorción  $L_{III}$ ,  $L_{II}$  y  $L_I$  son progresivamente excedidas, y finalmente, culminando de las aristas de absorción de las capas K. Generalmente se usan los espectros K para elementos hasta alrededor del neodimio ( $Z=60$ ) y los espectros L, a partir del lantano hasta los transuránicos cuando se usa un tubo de Rayos X que tiene una potencia máxima de 50 kV y es operado a un potencial continuo. Para que una órbita vacante en un átomo surja del lanzamiento de un electrón de la capa K más profunda de electrones, la energía requerida sólo para levantar un electrón K fuera del medio ambiente del átomo debe exceder a la energía de la arista de absorción K.

La arista de absorción K tiene una longitud de onda siempre más baja que aquella de las líneas de emisión K. La línea  $K\beta_1$ , se origina como resultado de una caída de electrón de la capa M; las  $L_I$

neas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , un doblete cercanamente espaciado, surge de los subniveles de energías ligeramente diferentes dentro de la capa L.

### Ley de Moseley.

Moseley, en 1913, encontró que las frecuencias de las líneas características homólogas de una misma serie aumentan uniformemente con el número atómico del elemento emisor, indicando que existe una magnitud atómica fundamental que aumenta discretamente al pasar de un elemento al siguiente. Al contrario de otras propiedades atómicas conocidas, la relación encontrada por Moseley muestra una variación atómica continua de un período a otro, íntimamente ligada al valor del número atómico de los elementos, identificado como el número de cargas eléctricas del átomo, de acuerdo con las teorías de Rutherford y Bohr. La gran simplicidad y analogía del espectro característico de Rayos X de los distintos elementos, encontradas por Moseley, muestran que el origen de las radiaciones está en el interior del átomo, contrariamente al complicado espectro luminoso originado en la estructura superficial del mismo.

La ley de Moseley puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$\sqrt{\nu} = a (Z - \sigma)$$

donde  $a$  es una constante de proporcionalidad de igual valor en cada serie espectral y  $\sigma$  una constante de pantalla de valor casi igual dentro de una misma serie, que incluye tanto el efecto de pantalla interno como externo. La ley de Moseley -

Lleva implícitos los fundamentos del análisis químico por Rayos X; identificando la frecuencia o longitud de onda de las líneas características se descubrieron los elementos (61) prometio, (72) hafnio, (75) renio y (87) francio.

### Absorción de los Rayos X por la materia.

La propiedad más conocida y espectacular de los Rayos X es su capacidad para atravesar los cuerpos opacos. La radiación, sin embargo, es más o menos absorbida en función del espesor de materia atravesada, existiendo un decrecimiento fraccional de la intensidad conforme aumenta el espesor. El decrecimiento fraccional de la intensidad de una radiación monocromática por efecto de la absorción en un medio homogéneo de espesor  $dx$  es proporcional al espesor del absorbente.

$$- \frac{dl}{l} = \mu dx$$

La constante de proporcionalidad,  $\mu$ , se denomina coeficiente de absorción lineal, definido por la fracción de energía de radiación absorbida por  $1 \text{ cm}^3$  de sustancia cuando el haz incidente tiene una sección de  $1 \text{ cm}^2$ . La dimensión de este coeficiente es, por tanto,  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad absorbida en todo el espesor  $x$  será:

$$\ln l = -\mu x + C$$

Para  $x=0$ ,  $C=\ln l_0$ , siendo  $l_0$  la intensidad del haz de radiación incidente:

$$\ln l - \ln l_0 = -\mu x$$

de donde se deduce

$$l = l_0 e^{-\mu x}$$



El coeficiente de absorción lineal es proporcional a la densidad, por lo que su valor, para una determinada radiación variará según el estado físico o químico del absorbente.

Por esta razón es más útil expresar la absorción del haz de sección unidad por unidad de masa de absorbente. De aquí surge el llamado coeficiente de absorción de masa, que expresa la absorción por unidad de masa de sustancia atravesada:

$$\mu_0 = \frac{\mu}{\rho}$$

siendo  $\rho$  la densidad del absorbente. Las dimensiones del coeficiente de absorción de masa son  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ .

Contrariamente al coeficiente de absorción lineal, el coeficiente de absorción de masa es una propiedad atómica de la materia, independiente del estado físico o químico de la misma, posibilitando por este motivo, la comparación de las propiedades absorbentes de los átomos en las sustancias y - siendo característicos de los mismos para cada valor de la longitud de onda de la radiación absorbida. Introduciendo el coeficiente de absorción de masa en la ecuación se tiene.

$$\frac{dl}{l} = - \mu_0 \rho dx$$

o bien

$$l = l_0 e^{-\mu_0 \rho x}$$

El coeficiente de absorción de masa de una sustancia compuesta por  $i$  átomos es igual a la suma de los productos de los coeficientes de cada -

átomo por sus respectivas proporciones en peso, --  
Wi:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i W_i \frac{\mu_i}{\rho_i}$$

### Aristas de absorción.

El coeficiente de absorción de masa depende de la longitud de onda de la radiación incidente y del número atómico de la substancia empleada como absorbente. Para mayor simplicidad en el estudio de la variación del coeficiente de absorción de masa en función de la longitud de onda, consideremos una lámina de absorbente constituida por una sola clase de átomos, de espesor perfectamente determinado. Haciendo variar la longitud de onda de la radiación incidente pueden calcularse para cada radiación los respectivos valores del coeficiente de absorción de masa, determinando experimentalmente los valores de la relación  $I/I_0$  entre la intensidad de la radiación transmitida y la de la radiación incidente en la lámina.

La variación del coeficiente de absorción con la longitud de onda de la radiación no es regular, sino que para determinados valores de la longitud de onda presenta unas variaciones muy bruscas llamadas aristas de absorción o límites de absorción; estos valores son característicos del elemento empleado como absorbente. Las aristas de absorción observadas forman parte del complejo proceso de emisión de radiaciones características por los elementos y sirven para completar el estudio e interpretación de dicho proceso. Las frecuencias

correspondientes a cada arista de absorción K,  $L_I$ ,  $L_{II}$  y  $L_{III}$ , llamadas frecuencias críticas, representan las energías de cada nivel electrónico del sistema atómico. Las radiaciones incidentes son fuertemente absorbidas por el átomo cuando sus frecuencias son superiores a la frecuencia crítica de un determinado nivel, mientras que las radiaciones con frecuencias inferiores atraviesan con relativa facilidad el absorbente.

Coincidiendo con la aparición de una arista de absorción se observa siempre la presencia de electrones libres. Estos provienen de los niveles electrónicos de los átomos del elemento absorbente, habiendo sido expulsados por efecto fotoeléctrico por acción de los Rayos X incidentes. Las frecuencias de las aristas de absorción observadas K,  $L_I$ ,  $L_{II}$ , ..., corresponden por consiguiente, a las energías necesarias para desprender los electrones de sus niveles atómicos.

La energía de la radiación absorbida se invierte en el trabajo necesario para liberar electrones del nivel correspondiente, venciendo su energía de enlace, y en suministrarles energía cinética, de acuerdo con la relación de Einstein:

$$h\nu = E_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

Las energías de enlace,  $E_0$ , vienen determinadas por las frecuencias de las correspondientes aristas de absorción, decreciendo en el sentido K,  $L_I$ ,  $L_{II}$ , ...

### Radiación de fluorescencia.

El proceso anteriormente descrito de absor-

ción fotoeléctrica de radiación X por los átomos - está implícitamente relacionado con la emisión de la radiación fluorescente de los mismos. A este - respecto, el resultado de la absorción fotoeléctrica es que los átomos quedan ionizados y en su estado energético de excitación inicial exactamente - igual que en el proceso de excitación con electrones de energía eV.

Para excitar la radiación de fluorescencia de un átomo correspondiente a una determinada serie espectral, la energía de la radiación de excitación ha de ser ligeramente superior a la energía de la arista de absorción o nivel atómico en que se origina dicha serie. En otros términos, la frecuencia máxima o límite del espectro continuo,  $\nu_0$ , emitido por el tubo de Rayos X, ha de ser superior a la frecuencia crítica de excitación del nivel - considerado. Dicha frecuencia o su correspondiente longitud de onda, vienen dadas en función del potencial aplicado al tubo de Rayos X por la ley de Duane-Hunt. El potencial correspondiente a la frecuencia crítica de excitación puede deducirse fácilmente en función de la longitud de onda, de la arista de absorción, haciendo uso de la ecuación de Duane Hunt.

## UNIDADES DE INSTRUMENTAL.

### Equipo generador de Rayos X.

El moderno tubo de Rayos X es una unidad de vacío permanente, a un elevado vacío, generalmente con un blanco de cobre o molibdeno, aunque se emplean blancos de cromo, fierro, níquel, plata y tungsteno para propósitos especiales. El ánodo se-

pule a un ligero ángulo, de tal manera que el punto focal pueda verse desde un lado.

Siendo  $e$  la carga del electrón ( $4.8 \times 10^{-10}$  - u.e.) y  $V$  la diferencia de potencial aplicada al tubo, la energía cinética en el momento de impacto es

$$E_c = eV = 1/2 mv^2$$

donde  $m$  es la masa del electrón y  $v$  su velocidad.

La mayor parte de la energía de los electrones se invierte en la producción de calor en el ánodo y sólo una pequeña parte de la misma, menos del 1%, se invierte en la producción de energía radiante.

Para trabajos de fluorescencia, el punto focal es de un tamaño más grande, alrededor de  $5 \times 10$  mm, y es revisado a un ángulo mayor (aproximadamente de  $20^\circ$ ). Como se vuelve muy caliente el blanco, se enfría con agua y algunas veces se hace girar - cuando un haz de Rayos X muy intenso se genera. El haz de Rayos X pasa hacia afuera del tubo a través de una delgada ventana de berilio, mylar, o de un vidrio especial. Para longitudes de onda de  $6-70 \text{ \AA}$ , películas ultra delgadas ( $1\mu$  de aluminio o de parlodión fundido), acoplados con un espectrómetro -- evacuado, separan al tubo de Rayos X del equipo - restante.

El equipo asociado incluye generadores de - alto voltaje y estabilizadores. Se lleva a cabo la regulación de voltaje, arreglando el abastecimiento principal de c-a. Se alcanza la regulación de la

corriente monitoreando la corriente c-d del tubo de Rayos X y controlando el voltaje del filamento. Se pueden usar ya sea una rectificación de onda total o un alto potencial constante para operar el tubo de Rayos X. En la rectificación de onda total, el voltaje alcanza sus valores de pico 120 veces por segundo pero sólo persiste en ese valor durante una pequeña fracción de tiempo. El alto potencial constante, obtenido a través de un filtrado electrónico aumenta el rendimiento de los Rayos X característicos de un espécimen, particularmente con elementos emitiendo a longitudes de onda corta. Con un tubo operado a 50 kV, la ganancia es doble para elementos de número atómico hasta 35 (Br), aumentando hasta cuatro veces para el Ba (56). Comúnmente, los tubos de Rayos X están operados a 50 ó 60 kV. Se pueden obtener tubos de 100 kV de capacidad y extienden el margen de aplicabilidad tanto en términos de números atómicos en la serie K como en términos de sensibilidad, porque al aumentar el voltaje, las intensidades de todas las líneas aumentan.

### Colimadores.

Con objeto de evitar, en lo posible que el haz incidente sobre el cristal contenga una gran proporción de rayos divergentes, se debe disponer un sistema de colimación adecuado entre el foco de radiación y el cristal analizador. El mejor procedimiento, en los espectrómetros de cristal plano, consiste en el empleo de un colimador tipo Soller. El cual está constituido por un gran número de láminas metálicas paralelas y muy poco separadas entre sí. En lugar de láminas el colimador puede es-

tar constituido por un conjunto compacto y paralelo de tubos de muy pequeño diámetro. Un colimador se coloca entre el espécimen y el cristal analizador en un espectrómetro fluorescente para limitar la divergencia de los rayos que llegan al cristal. El segundo colimador por lo regular mas burdo, se coloca entre el cristal analizador y el detector, - en donde es particularmente útil a ángulos del goniómetro muy bajos para prevenir la radiación que no ha sido reflejada por el cristal para alcanzar el detector. Se puede obtener una resolución aumentada, disminuyendo la separación entre las láminas de metal del colimador o aumentando la longitud de la unidad (generalmente unos cuantos centímetros), pero esto se alcanza a expensas de la intensidad.

### Filtros.

Cuando dos líneas espectrales son de casi - la misma longitud de onda y hay un elemento teniendo una arista de absorción a una longitud de onda entre las líneas, este elemento puede usarse como filtro para reducir la intensidad de la línea de - longitud de onda más corta. En la difracción de Rayos X es una práctica común insertar una lámina delgada en el haz primario de Rayos X para eliminar la línea  $K\beta$  del espectro mientras se transmiten las líneas  $K\alpha$  con una pérdida de intensidad relativamente pequeña. La radiación de ruido de fondo (el espectro continuo) se reduce con los mismos medios.

### Cristal analizador.

Para que un cristal sea apto para emplearlo como monocromador ha de reunir las siguientes ca--

racterísticas generales: a) posibilidad de obtenerlo en unidades de gran tamaño, b) poseer buenas características mecánicas de forma que permitan un tallado correcto, c) buena estabilidad a la acción atmosférica y a la acción de la radiación. Estable en vacío, d) estar exento de imperfecciones groseras y poseer o ser susceptible de admitir tratamiento para introducir una estructura mosaico adecuada, e) poseer una elevada eficiencia de reflexión, f) preferentemente deberá estar constituido por átomos de elementos ligeros (para que su propia fluorescencia no interfiera con las mediciones), g) no deberá tener un coeficiente de dilatación térmica elevado.

En la actualidad el cristal que reúne mejores características generales en espectroscopia de fluorescencia de Rayos X es el LiF. En la serie K el cristal de LiF es el más idóneo para las radiaciones emitidas por los elementos de números atómicos comprendidos entre 20 (Ca) y 50 (Sn), y en la serie L entre los elementos 49 (In) y 94 (Pu).

Para el análisis de radiaciones con longitudes de onda largas, tales como la  $K\alpha$  emitidas por los elementos de número atómico comprendido entre 11 (Na) y 22 (Ti), se requiere el empleo de cristales con valor  $d$  elevado; inversamente, para el análisis de radiaciones con longitudes de onda cortas, es más conveniente el empleo de un cristal con pequeño valor de  $d$ . En definitiva se trata de evitar que las radiaciones se reflejen para valores angulares  $2\theta$ , muy bajos o altos. Un cristal con alto valor de  $d$  reflejaría las radiaciones de longitudes de onda cortas para valores angulares -



bajos en perjuicio de la resolución del espectro; - por otra parte, una gran proporción de los componentes más energéticos del espectro continuo del tubo de Rayos X se reflejará a valores angulares bajos, tanto si se trata de excitación directa o de fluorescencia, aumentando considerablemente el ruido de fondo en esta zona angular. En este último caso por dispersión coherente en la muestra. Si las radiaciones se reflejan para valores angulares muy altos, existe un impedimento material para situar el sistema de detección, el cual en el caso más extremo, es decir para una reflexión a  $2\theta = 180$  grados, habría de estar ocupando el mismo lugar que el emisor. A altos valores angulares, además el nivel de radiación de fondo es muy elevado, debido principalmente, a la dispersión incoherente y las reflexiones de órdenes superiores del espectro continuo.

Para el análisis de elementos ligeros por fluorescencia de Rayos X conviene, en general utilizar cristales analizadores que reflejen las radiaciones de longitudes de onda largas para valores angulares relativamente altos, pues en esta zona angular la dispersión de la radiación es mayor, pudiendo emplearse colimadores con mayor abertura sin pérdida de resolución espectral, compensándose así el escaso flujo de radiación de fluorescencia que emiten dichos elementos. Para los elementos de números atómicos comprendidos entre 20 (Ca) y 12 (Mg) son recomendables los cristales de pentaeritrol y ditartrato de etilendiamina. Existen pocos cristales que reúnan las condiciones más idóneas para el análisis de las radiaciones  $K\alpha$  emitidas por los elementos de número atómico inferior a

11 (Na). El ftalato ácido de potasio ( $d=26.632 \text{ \AA}$ ) reúne muy buenas condiciones para reflejar radiaciones muy blandas, tales como  $OK\alpha$  ( $\lambda=23.707 \text{ \AA}$ ),  $FK\alpha$  ( $\lambda=18.307 \text{ \AA}$ ). Para  $NaK\alpha$ ,  $MgK\alpha$ ,  $SiK\alpha$  son recomendables los cristales de yeso y ftalato ácido de potasio, preferentemente este último por tener mayor eficiencia de reflexión y no sufrir alteraciones en vacío, como le ocurre al cristal de yeso. - Para las radiaciones  $AlK\alpha$  y  $SiK\alpha$  pueden emplearse los cristales de ditartrato de etilendiamina, pentaeritritol y ftalato ácido de potasio.

Para el análisis de radiaciones con longitudes de onda muy largas pueden emplearse redes de difracción o cristales con grandes espaciados; las redes de difracción proporcionan mayores intensidades que los cristales para radiaciones con longitudes de onda mayores que unos  $20 \text{ \AA}$ .

Los cristales sintéticos obtenidos por deposición en un substrato de sucesivas capas monomoleculares de sales de ácidos carboxílicos saturados tales como los estearatos de plomo y bario, están siendo muy empleados para el análisis de las radiaciones emitidas por los elementos ligeros. La obtención y deposición de las capas se realiza según la técnica original de Blodgett y Langmuir, posteriormente perfeccionada por diversos autores.

### Ley de Bragg.

Virtualmente, la radiación monocromática se obtiene por reflexión de los Rayos X procedentes de planos del cristal. La relación entre la longitud de onda del haz de Rayos X, el ángulo de di-

fracción  $\theta$ , y la distancia entre cada juego de planos atómicos - del enrejado cristalino,  $d$ , está gobernada por la ley de Bragg:

$$m\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

en donde  $m$  representa el orden de difracción. En la fig. 7 se muestran las relaciones geométricas.

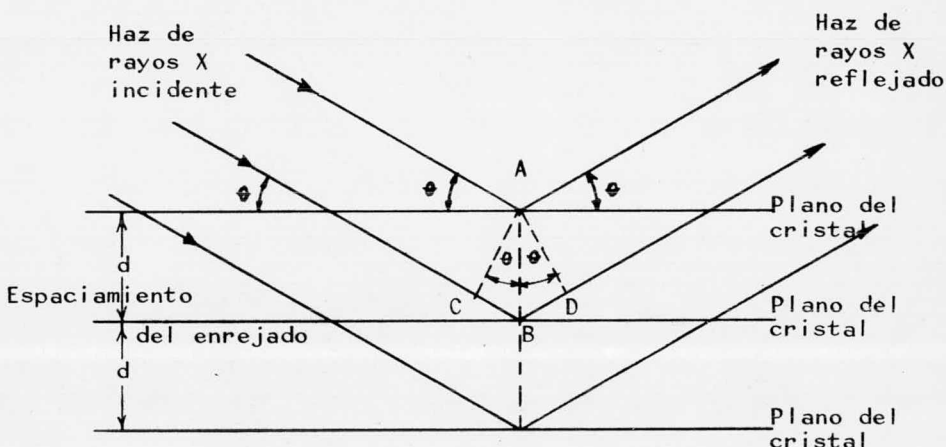


Fig. 7. Difracción de Rayos X en un juego de planos cristalinos.

Para un rayo difractado por el segundo plano del cristal, la distancia  $CBD$  representa la distancia adicional de viaje en comparación a un rayo reflejado procedente de la superficie. Los ángulos  $CAB$  y  $BAD$  ambos son iguales a  $\theta$ . Por lo tanto:

$$CB = BD = AB \operatorname{sen} \theta$$

y

$$CBD = 2 (AB) \operatorname{sen} \theta$$

en donde  $\overline{AB}$  es el espacio interplanar  $d$ . A fin de observar un haz en la dirección de los rayos difractados,  $CBD$  debe ser algún múltiplo de la longitud de onda de los Rayos X y, así las ondas difractadas estarán en fase. Nótese que el ángulo entre la dirección del haz incidente y aquella del haz difractado es  $2\theta$ . Con el objeto de examinar la emisión del espectro de un espécimen, el cristal analizador se monta en un goniómetro y se hace girar-

el ángulo deseado.

### Detectores.

En espectrometría de Rayos X, los métodos de detección más usuales son los basados en el empleo de detectores electrónicos sobre todo cuando se utiliza la técnica con fines analíticos cuantitativos. Los detectores de radiación se clasifican en dos grupos: detectores de gas y detectores de estado sólido. En los primeros -cámara de ionización, contador Geiger y contador proporcional- los Rayos X producen ionizaciones en un gas sometido a diferencia de potencial más o menos elevada, las cuales se manifiestan en forma de corriente eléctrica entre los electrodos.

Los detectores de estado sólido se basan en el efecto óptico o eléctrico producido en algunas sustancias en virtud de la interacción entre los fotones incidentes y los electrones libres o ligados de las mismas; de estos detectores, los de centelleo son los de empleo más general, siendo su fundamento la propiedad que poseen ciertas sustancias de emitir destellos de luz visible bajo la acción de la radiación; la energía luminosa se transforma en energía eléctrica, en un fotocátodo y un tubo fotomultiplicador acoplado al detector.

Cuando la diferencia de potencial aplicada a la cámara de ionización se aumenta, favorece el proceso de formación de ionizaciones múltiples. Debido a la elevada intensidad del campo eléctrico, la ionización se produce a mayor distancia del ánodo, aumentando el camino donde los electrones pue-

den producir ionizaciones. El factor de amplificación del gas aumenta considerablemente y en éstas condiciones el instrumento se comporta como un con contador proporcional. El factor de amplificación del contador proporcional es muy superior al de la cámara de ionización.

La ionización producida por absorción de un fotón X se localiza radialmente al ánodo, en el lu gar donde el fotón es absorbido, y como resultado de la ionización múltiple subsiguiente, se origina una avalancha de electrones en una porción muy estrecha del ánodo. Esta avalancha se manifiesta como un impulso eléctrico fácilmente medible, aunque de amplitud relativamente baja, por cuya razón los amplificadores asociados al circuito han de poseer una ganancia elevada y un bajo nivel de ruido elec trónico.

Para hacer aplicable el detector proporcional a la medida de radiaciones con longitudes de onda largas es necesario disponer en el mismo ventañas sumamente delgadas, las cuales siempre presentan una cierta porosidad al gas detector. Este efecto puede ser subsanado mediante el llamado detector proporcional de flujo. En este detector, la ventana está constituida por una lámina de mylar - de unas  $6\mu$  de espesor, la cual es muy transparente a las radiaciones de longitudes de onda larga. Para radiaciones con longitudes de onda del orden de  $15 \text{ \AA}$ , la transmisión del mylar de  $6\mu$  es de casi - 100%. En una lámina de mylar del espesor citado, - el gas del tubo detector se difunde fácilmente a través de la misma, razón por la que ha de ser renovado continuamente.

El detector proporcional de flujo, es estructuralmente similar al detector proporcional convencional, diferenciándose del mismo en que el gas activo circula por el tubo detector.

El gas más empleado en el detector proporcional de flujo está constituido por una mezcla de argón y metano en la proporción de 90:10, al que se llama gas P-10. Otros gases, tales como las mezclas de 90% Ne-10% metano y 96% He-4% isobutano, pueden ser empleados.

Para radiaciones de longitudes muy largas, como las emitidas por los elementos de número atómico inferiores al 11 (Na), las láminas de mylar absorben gran proporción de la radiación, habiéndose desarrollado otras ventanas más transparentes tales como láminas de formvar o colodión de  $1\mu$  de espesor, depositadas sobre rejillas de nylon o níquel con objeto de darles consistencia.

El funcionamiento del contador de centelleo está basado en la propiedad que poseen los Rayos X de producir luz visible en algunas substancias. Los fotones luminosos emitidos son transformados en impulsos eléctricos mediante el fotomultiplicador asociado al detector.

Como substancias activas se emplean cristales de antraceno, estilbena, yoduro de litio activado con estaño  $\text{LiI}(\text{Sn})$ , yoduro de cesio activado con talio  $\text{CsI}(\text{Tl})$ , o sulfuro de zinc activado con plata  $\text{ZnS}(\text{Ag})$ , y más comúnmente el yoduro de sodio activado con talio  $\text{NaI}(\text{Tl})$ . Los fotones luminosos producidos actúan sobre un fotocátodo, liberándose

electrones, el primer dínodo del fotomultiplicador recoge los electrones emitidos por el fotocátodo; los electrones pasan de un dínodo a otro, cada uno de los cuales está a un potencial de unos 100 - - volts más positivo que el que le precede. El cristal activo debe ser muy transparente a la luz que emite y presentar una superficie de extensión adecuada con un espesor suficiente para absorber completamente la radiación incidente, para los Rayos X basta con un espesor de 1-2 mm para absorber las radiaciones de longitudes de onda más corta. Este cristal debe estar protegido de la acción de la - luz, por lo cual la ventana del detector suele estar constituida por una lámina de berilio de 0.1 - mm de espesor. El fotocátodo consiste generalmente en una película semitransparente de un compuesto - intermetálico de cesio y antimonio depositado en la superficie interior de la ampolla del fotomultiplificador. El número de dínodos es variable según - tipo y diseño del fotomultiplicador, generalmente es de diez.

La distinta aplicabilidad de los detectores proporcional y de centelleo para el análisis de radiaciones de longitudes de onda muy largas o cortas impide cualquier intento de universalidad de - los mismos en espectrometría de Rayos X, el análisis de radiaciones de longitudes de onda largas ha de realizarse necesariamente con el detector proporcional de flujo, el cual por otra parte, y contrariamente al de centelleo es sumamente ineficaz para las radiaciones de longitudes de onda corta.

La mayor parte de los modernos espectrómetros de Rayos X poseen ambos sistemas de detección,

y el cambio de uno a otro se realiza fácilmente.

### Análisis químico por fluorescencia de Rayos X.

Se ha mencionado que cualquier elemento colocado como blanco en un tubo de Rayos X y bombardeado con electrones de suficiente energía, emitirá el espectro de líneas característico. Las líneas más intensas de este espectro son las  $K\alpha$  y  $K\beta$ . Son siempre llamadas líneas características para enfatizar el hecho que sus longitudes de onda son fijas y características del elemento emisor. También vimos que esas mismas líneas serían emitidas si el elemento fuera bombardeado con Rayos X de suficiente energía (fluorescencia).

En este fenómeno tenemos la base de un método de análisis químico. Si los varios elementos de la muestra que es analizada están emitiendo sus líneas características por bombardeo de electrones o Rayos X, entonces esos elementos pueden ser identificados por análisis de la radiación emitida y mostrando que sus longitudes de onda específicas están presentes. El análisis es llevado a cabo en un espectrómetro de Rayos X por difracción de la radiación en planos enrejados con espacio  $d$  conocido en un cristal único. De acuerdo con la ley de Bragg, la radiación de solamente una longitud de onda es reflejada para cada posición angular del cristal, y la intensidad de esta radiación puede ser medida con un contador adecuado. El análisis de la muestra puede ser cualitativo, cuando las varias líneas características emitidas son simplemente identificadas, o cuantitativo, si las intensidades de estas líneas son comparadas con la intensi-



dad de la línea de un estándar adecuado. Cuando la muestra se pone fuera del tubo de Rayos X y se bombardea con éstos. La radiación primaria causa la emisión de una radiación secundaria fluorescente, que luego se analiza en un espectrómetro.

Este método da información acerca de los elementos químicos presentes en la muestra, independientemente de sus combinaciones químicas o de las fases en las que exista. El análisis por fluorescencia no es destructivo y es mucho más rápido que los métodos ordinarios por vía húmeda. Es adecuado para la determinación de elementos presentes en un intervalo de un poco porcentaje hasta 100%. El análisis de fluorescencia de Rayos X es usado actualmente en los análisis de aleaciones, minerales, aceites, gasolina, vidrios, etc. y en algunos problemas de control industrial, como por ejemplo en la industria del cemento donde tiene uno de sus más brillantes campos de aplicación.

Las posibilidades de la espectroscopia de Rayos X como técnica analítica fueron puestas de manifiesto en los primeros trabajos de Moseley, si bien no fué hasta 1922 cuando con el descubrimiento del hafnio por Coster y von Hevesy, estudiando el espectro de Rayos X emitido por algunos minerales de circonio, los científicos prestaron su atención al empleo de la técnica con fines puramente analíticos.

La mayoría de los espectrómetros de fluorescencia tienen el cristal analizador y el contador-mecánico, acoplado de manera que cuando el cristal está en un particular ángulo de Bragg  $\theta$ , el conta-

dor está automáticamente puesto en el ángulo correspondiente  $2\theta$ . El contador se conecta a un escalador o a un medidor proporcional que automáticamente registra la intensidad de las líneas espectrales emitidas por la muestra. La longitud de onda de cada línea espectral se calcula del ángulo de Bragg correspondiente y del espacio interplanar del cristal analizador usado.

En espectrometría fluorescente, la radiación de fluorescencia emitida por la muestra y difractada por el cristal debe ser tan intensa como sea posible, así que pueda ser medida exactamente en un tiempo de conteo corto. La intensidad de esta radiación emitida depende tanto de la longitud de onda como de la intensidad de la radiación primaria incidente del tubo de Rayos X.

Se requiere de un agente de excitación que produzca longitudes de onda más corta que la arista de absorción del elemento analizado. En la práctica se usan anticátodos de tungsteno, molibdeno, cromo, etc.

El rayo de radiación secundaria emitido por la muestra consiste en su mayor parte de radiación fluorescente, pero hay algunos otros componentes presentes también. Estos componentes son parcialmente dispersados y difractados por el cristal analizador en el contador, y aparecen como un ruido de fondo sobre el cual las líneas espectrales están superpuestas.

Debido a que existe absorción de la radiación de longitud de onda larga por el aire o las -

ventanas del contador, este factor limita la detección de ciertos elementos por fluorescencia lo - - cual se puede evitar cuando se llena la cámara con helio o se tiene una cámara de vacío.

Los espectrómetros fluorescentes se diferencian según el tipo de cristal analizador, que puede ser plano, transmisor curvo o reflector curvo.- El más sencillo es el de cristal plano fig. 8.

La muestra se coloca en una caja de metal - gruesa y el área irradiada es del orden de  $3/4$  de pulg. <sup>2</sup>, y el tubo de Rayos X se ubica a una distancia muy corta que permita obtener una radiación fluorescente tan intensa como sea posible. Dicha radiación es emitida en todas direcciones por aquella área, y debido al gran tamaño de esta fuente - el haz de rayos fluorescentes emitidos contiene en gran proporción radiación convergente y divergente, por lo cual es necesario un colimador Soller cuyas placas forman un ángulo recto al plano del círculo espectrométrico, antes de que los rayos sean difractados en el cristal analizador.

El haz de rayos difractados que entra al contador puede ser muy débil por lo que deberá ser necesario un tiempo de conteo largo para medir la intensidad con una exactitud aceptable. El diseño del espectrómetro por lo tanto debe asegurar una radiación de máxima intensidad entrando al contador, al mismo tiempo, debe ser capaz de una alta resolución es decir separar longitudes de onda muy cercanas para ser identificadas. Ambos factores, intensidad y resolución son afectados por la clase de cristal analizador usado y otros detalles de di

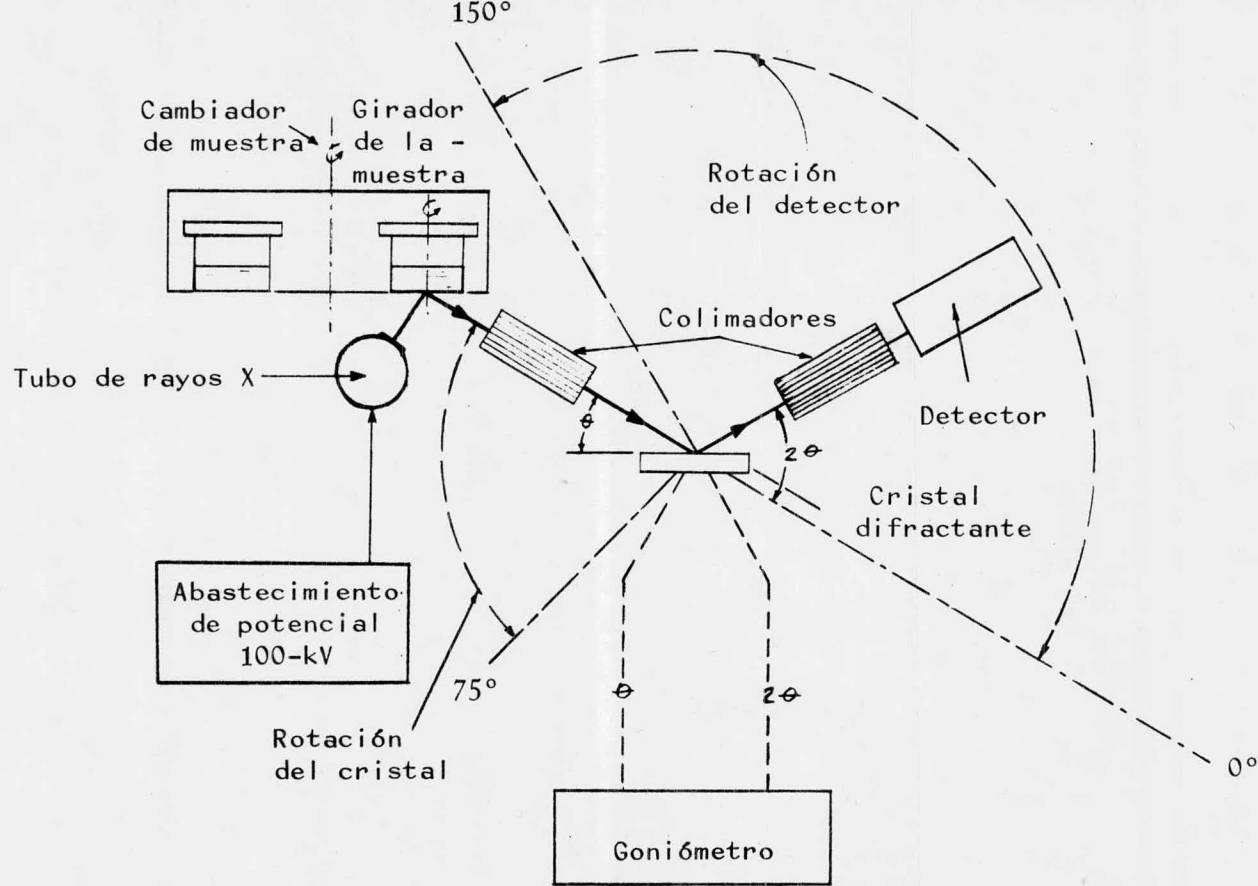


Fig. 8. Esquema de las partes esenciales de un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X, de cristal plano.

seño del espectrómetro.

Para determinar la cantidad de un elemento A en una muestra, normalmente se usa el método de la línea sencilla: la intensidad  $I_A$  de una línea característica particular del elemento A se compara con la intensidad  $I_S$  de la misma línea, de una muestra estándar que normalmente contiene al elemento A puro. La forma en que la relación  $I_A/I_S$  varía con la concentración de A en la muestra, depende esencialmente de los otros elementos presentes y no puede calcularse. Por esto es necesario establecer la variación por medio de medidas hechas en muestras de composición conocida. La intensidad de una línea fluorescente del elemento A, generalmente no es proporcional a su concentración, cuando este elemento se encuentra en diferentes mezclas.

Este comportamiento no lineal se debe principalmente a dos factores: 1) la absorción de la matriz, 2) excitación múltiple. En el primer caso, a medida que cambia la composición de la mezcla, cambia también el coeficiente de absorción. Como resultado de esto hay cambios en la absorción de la radiación primaria que viaja dentro de la muestra, como en la absorción de la radiación fluorescente que va saliendo.

Para cada una de las longitudes de onda incidente, corresponde una intensidad diferente así como un diferente coeficiente de absorción de la matriz. La absorción de la radiación fluorescente, de longitud de onda  $\lambda_{KA}$ , depende sólo del coeficiente del espécimen para esa longitud de onda en particular.

En el caso de la excitación múltiple, si la radiación primaria hace que un elemento B en la muestra emita su radiación característica de longitud de onda  $\lambda_{Kb}$ , y si esta es menor que  $\lambda_{KA}$ , la radiación fluorescente K de A será excitada no sólo por el rayo incidente sino también por la radiación fluorescente de B.

Debido a las complicaciones que estos efectos introducen dentro de cualquier cálculo de intensidades fluorescentes, el análisis cuantitativo se efectúa siempre sobre bases empíricas, es decir, por el uso de muestras estándar de composición conocida. El principal uso de análisis fluorescentes es en trabajos de control, donde muchísimas muestras de aproximadamente la misma composición tienen que ser analizadas para ver si su composición cae dentro de límites especificados. Para tales trabajos, las curvas de calibración preparadas no necesitan ser en un intervalo de 0-100%, sino sólo en un rango limitado.

La preparación de la muestra para análisis fluorescente no es muy difícil. La muestra sólida se muele y se empaqueta en un porta muestras de manera que quede una superficie plana. Los especímenes en polvo, finamente molidos y bien mezclados pueden ser presionados en prensas especiales; es esencial un mezclado adecuado, ya que sólo una superficie delgada es analizada y esta debe ser representativa de la muestra total.

## CAPITULO V

### METODO DE ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Debe ser señalado que no siendo por el efecto de la matriz, la intensidad de la línea analítica  $I_{AM}$  de un elemento analítico A en un espécimen grueso teniendo una matriz M sería simplemente una función de la fracción en peso  $W_{AM}$  de A en M y la intensidad de la línea analítica  $I_{AA}$  del elemento analítico puro, esto es,

$$I_{AM} = W_{AM} I_{AA}$$

por lo que debe puntualizarse que el principal objetivo del método analítico o estrategia es eliminar, minimizar, evitar o corregir por el efecto de matriz, esto es, por los efectos de aumento de absorción. Sin embargo, esto no es necesariamente el único objetivo del método analítico.

Algunos ensayos han sido hechos en análisis espectrométrico de Rayos X absoluto por conversión de datos de intensidad en datos analíticos por medios totalmente matemáticos. Obviamente, los cálculos son extremadamente complejos, y estos métodos absolutos han tenido solamente un triunfo limitado. Aún este ha sido realizado sólo con sistemas simples teniendo relativamente pocos componentes, y luego solamente con suposiciones que simplifican dicho sistema.

Otras aproximaciones en el problema de aumento de absorción han sido más exitosas. La mayor parte de estos métodos involucra el uso de estánda

res de calibración. Los análisis espectrométricos de Rayos X son aún en su mayor parte un método de calibración, y los datos de intensidad son convertidos en concentración analítica por el uso de curvas de calibración o relaciones matemáticas derivadas de mediciones sobre estándares.

Los muchos métodos analíticos espectrométricos de Rayos X pueden ser clasificados en ocho categorías con respecto a su aproximación básica en la reducción de los efectos de aumento de absorción.

1) Métodos de dilución y adición de un estándar. La concentración del elemento analítico es alterada cuantitativamente en la misma muestra. En un cierto sentido, la muestra sujeta a uno o más incrementos de concentración cuantitativos o diluciones del elemento analítico, en realidad proporciona sus propios estándares en su propia matriz.

2) Métodos en películas muy delgadas. Los especímenes son elaborados tan delgados que los efectos de aumento de absorción desaparecen substancialmente.

3) Métodos de dilución. La matriz de todos los especímenes es ajustada o diluida en una composición tal que los efectos de la matriz están determinados por el diluyente.

4) Métodos de comparación con un estándar. La intensidad del elemento analítico de las muestras es comparada con aquella de los estándares teniendo tan cerca como sea posible la misma concen-



tración del elemento analítico y de la matriz.

5) Estándar interno. El método de comparación con un estándar es mejorado por adición cuantitativa en todos los especímenes de un elemento - estándar interno teniendo características de excitación y absorción similares a aquellas del elemento analítico en la particular matriz. La función de calibración involucra la relación de las líneas de intensidad del elemento analítico y estándar interno.

6) Estandarización con Rayos X dispersos. - La intensidad de los Rayos X primarios dispersados por el espécimen es usada para corregir los efectos de aumento de absorción.

7) Correcciones experimentales. Varias técnicas especiales experimentales han sido inventadas para minimizar o compensar los efectos de aumento de absorción.

8) Corrección matemática. Los efectos de aumento de absorción son corregidos matemáticamente por el uso de parámetros derivados experimentalmente.

Con la excepción de los métodos de adición y dilución de un estándar, todos los métodos analíticos espectrométricos de emisión secundaria de Rayos X ahora en uso común están basados en la comparación de intensidades de la línea del elemento analítico medidas en las muestras y en uno o más estándares. Esto se aplica aún a los métodos de adición y dilución de un estándar si uno conside-

ra las muestras concentradas o diluídas como estándares. Los estándares deben ser similares a las muestras con respecto a: 1) forma física, sólido, comprimido, polvo, producto fundido, solución; o espécimen soportado sobre mylar, papel filtro, membranas de cambio iónico, etc.; 2) concentración analítica; 3) composición de la matriz; 4) características físicas, tales como acabado de superficie, tamaño de partícula, y densidad de empaque.

Análisis precisos son factibles con un simple método de calibración, (intensidad de la línea del elemento analítico vs. concentración), si el efecto de la matriz no es serio, o, si este es serio, si el rango de concentración del elemento analítico es pequeño y los estándares son muy parecidos a las muestras. De otra manera el método de calibración debe ser completado por una de las aproximaciones básicas (estándar interno, películas muy delgadas, dilución, dispersión, matemática o métodos especiales experimentales.).

### Preparación del espécimen.

La espectrometría de emisión secundaria de Rayos X es probablemente el más versátil de todos los métodos de Química analítica instrumental con respecto a la variedad de forma de especímenes en los que son fácilmente aplicados no destructivamente. Muchas formas de espécimen pueden ser analizados en el espectrómetro de Rayos X sin tratamiento y sin algún arreglo de montaje especial. Otros especímenes requieren tratamiento y/o celdas de montaje o soportes. La preparación del espécimen puede ser física, química o ambas y puede comprender-

tratamiento del espécimen en su forma presente o -  
conversión en otra.

Las formas de presentación del espécimen -  
pueden ser clasificadas en siete categorías como -  
siguen:

1) Sólidos, incluyendo a) lingotes incompletos, minerales, etc.; b) barras completas, varillas, hojas, láminas, cerámica, vidrio, plástico, etc. y aún c) goma, madera, papel y productos textiles. Especímenes de grandes masas también pueden ser incluidos en este grupo.

2) Pequeñas formas fabricadas y partes, incluyendo varillas, alambres, proyectiles, tornillos, tuercas, roldanas, argollas, engranes, válvulas termoiónicas, componentes de transistores, y -  
otras partes de forma regular o irregular.

3) Polvos.

4) Comprimidos.

5) Productos fundidos resultando de la fusión del material de muestra con fundentes, tales como piro sulfato de potasio, o con fundentes formadores de vidrios, tales como tetraborato de litio o de sodio.

6) Líquidos y soluciones.

7) Especímenes sustentados, incluyendo a -  
aquellos distribuidos sobre o en papel filtro, filtros Millipore, fibra de vidrio, mylar, cinta -  
Scotch, membranas de cambio iónico, etc., o sobre cuarzo fino o fibras de plástico. Películas y pla-

cas delgadas también pueden ser incluidas en este grupo.

En la lista precedente, cada una de las formas puede ser convertida en una forma enlistada - abajo, y algunas formas pueden ser convertidas en formas enlistadas arriba de ellas. Por ejemplo las soluciones pueden ser convertidas en polvos por - precipitación, evaporación, o absorción en celulosa, y los comprimidos y los productos de fusión - son convertidos a polvo por molienda; algunos polvos pueden ser convertidos a sólidos por fusión o sinterización, o por reducción a un metal seguido de fusión o compresión. Por lo general, los análisis espectrométricos de Rayos X no destructivos de muestras en su forma como son recibidas son más rápidos y convenientes que los análisis por algún - otro método. Y puesto que el espectrómetro puede - acomodar casi cualquier forma de espécimen, el analista está bien advertido de procurar el análisis de muestras en su forma original siempre que sea - conveniente.

Las muestras en polvo son derivadas de: - -  
1) polvos; 2) masas sólidas especialmente minerales, escorias, etc. pulverizadas debido a que no - pueden ser analizadas en forma sólida debido a una densa heterogeneidad, la necesidad de agregar un - estándar interno, o alguna otra razón; 3) limaduras de metal, astillas, virutas, y material extraído por taladro; 4) metales convertidos a óxidos; - 5) metales contenidos en solución, que son precipitados con un reactivo adecuado; 6) precipitados y residuos de soluciones; 7) productos de fusión molidos; y 8) cenizas de materia orgánica.

Los polvos pueden ser colocados en el aparato como: 1) polvo suelto empacado en celdas; 2) - comprimidos; o 3) capas delgadas. Estas tres formas de especímenes tienen la característica en común de que las partículas en polvo conservan su identidad individual.

La principal desventaja de especímenes de forma sólida (la inaplicabilidad de métodos de adición) no se aplica a los polvos. La adición y dilución con un estándar, diluyentes de alta y baja absorción, estándar interno, y estándar interno con una intensidad de referencia todos son fácilmente aplicados a los polvos. La aplicabilidad de estos métodos permite gran flexibilidad en el comportamiento con los efectos de absorción. Los estándares son preparados relativamente fácil. Los estándares de polvos sueltos empacados en celdas abiertas pueden ser almacenados, pero deben ser manejados cuidadosamente, y ocasionalmente pueden requerir reempaque. Los polvos empacados en celdas cubiertas con mylar son más permanentes, pero el mylar puede requerir reemplazo ocasionalmente. Los comprimidos presionados en tazas de metal son substancialmente permanentes, y la ausencia de la ventana de mylar es benéfica en la región de longitud de onda larga. Donde quiera que son aplicables los métodos de polvos son por lo general rápidos y convenientes.

Las principales desventajas de los especímenes en polvo son las siguientes: trazas de impurezas pueden ser introducidas por las operaciones de molienda y compresión, especialmente cuando el espécimen en polvo es abrasivo. La textura de la su-

perficie de los polvos sueltos empacados puede ser difícil de reproducir, pero la dificultad es substancialmente eliminada por compresión. Algunos polvos son higroscópicos o reaccionan con el óxígeno o dióxido de carbono en el aire; semejantes polvos son mejor manejados en celdas cubiertas con mylar. Otros polvos tienen baja cohesión y fluyen cuando el plano del espécimen es inclinado; tales polvos son colocados en celdas cubiertas con mylar, mezclados con aglutinante y empacados en celdas abiertas, o comprimidos con un aglutinante. Los polvos pueden por calentamiento en espectrómetros de vacío, algunas veces arruinar la superficie del espécimen y salpicar dentro de la cámara; esta dificultad es tratada por el uso de helio, celdas cubiertas con mylar o compresión en vacío.

Sin embargo las más serias dificultades con polvos surgen de los efectos de tamaño de partícula. Si el polvo no es homogéneo, partículas de diferente tamaño, forma, densidad o composición tienden a segregarlo.

En general, los efectos de tamaño de partícula desaparecen substancialmente aún para Mg  $K\alpha$ , a casi -300 mallas. Partículas más gruesas pueden ser satisfactorias para longitudes de onda corta, y partículas más finas son requeridas para Na  $K\alpha$  y F  $K\alpha$ . Si el tamaño de partícula es tal que aún -- afecta la intensidad de la línea analítica, entonces todas las muestras y estándares en un análisis dado deben tener el mismo promedio de tamaño de partícula y distribución, y deberá tomarse medidas para evitar la segregación.

Es esencial que en cualquier análisis, las muestras de polvos o comprimidos y los estándares tengan el mismo promedio de tamaño de partícula y distribución. Esta condición es realizada en una de estas tres formas: los estándares y las muestras pueden ser preparados en la misma forma, o pueden ser molidos hasta el mismo tamaño de partícula o a un tamaño de partícula tan pequeño que las diferencias ya no son significativas es decir, menos de 30-50  $\mu\text{m}$ . Los estándares de polvos y comprimidos son preparados en cualquiera de las siguientes formas.

a) Síntesis en seco. Los estándares pueden ser sintetizados totalmente de los polvos componentes individuales. Cuando esto se realiza, los estándares y las muestras deberán ser molidas al mismo tamaño de partícula.

b) De un estándar único. Un estándar único en polvo del tipo que será analizado puede ser variado cuantitativamente en concentración. Los estándares teniendo concentración del elemento analítico más alta que el polvo base son preparados por adición cuantitativa de los constituyentes de interés analítico. Los estándares teniendo concentración del elemento analítico más baja que el polvo base son preparados por adición cuantitativa de los constituyentes de la matriz para diluir el elemento analítico.

c) De masas sólidas. Una masa sólida de composición conocida puede ser molida en polvo. Las muestras analizadas por métodos independientes pueden ser usadas. Este método es particularmente ven-

tajoso cuando las muestras que serán analizadas son también obtenidas de molienda de sólidos.

d) De soluciones. Los polvos estándar pueden ser derivados de soluciones por precipitación, evaporación o absorción en celulosa. Este método es útil cuando las muestras son obtenidas en la misma forma. Las soluciones estándar pueden ser preparadas sintéticamente por disolución de los constituyentes individuales en concentraciones apropiadas, o pueden ser preparadas por disolución de sólidos de composición conocida, incluyendo muestras analizadas. Si sólo un material estándar-semejante está disponible, la técnica de adición descrita antes puede ser aplicada.

Los polvos pueden ser recuperados por precipitación o evaporación a sequedad. En uno u otro caso el sólido recuperado es secado e inflamado para convertirlo en óxidos. En la técnica de evaporación, los sólidos salen de la solución en orden de aumento de solubilidad. Un residuo mucho más homogéneo es obtenido por evaporación de la solución hasta cerca de la saturación, después absorbiéndola en celulosa (papel filtro o pulpa de papel cromatográfico). La celulosa es luego secada y calentada para expeler los solventes y ácidos, luego inflamada para calcinar del todo la celulosa y convertir las sales en óxidos.

e) De productos de fusión. Si las muestras de polvos son derivadas de productos de fusión, los estándares pueden ser preparados en la misma forma. Los productos de fusión pueden ser preparados por fusión de materiales estándar, muestras



analizadas, o mezclas sintéticas de los constituyentes individuales en proporción adecuada. Si sólo está disponible un material estándar único, la técnica de adición puede ser aplicada antes de la fusión.

En la preparación de especímenes en polvo y comprimidos, los polvos deben ser sujetos a uno o más de los siguientes tratamientos:

a) Secado. Antes de cualquier tratamiento, los polvos deben ser secados a una temperatura para expulsar residuos del solvente en la precipitación, etc. Los polvos inorgánicos son usualmente secados a  $\sim 120$  °C por varias horas o toda la noche para eliminar residuos absorbidos o humedad adsorbida.

b) Calcinación. Los polvos pueden ser calentados a temperaturas de varios cientos de grados para eliminar agua combinada, convertirlos a óxidos, y romper su estructura cristalina.

c) Adición. La mezcla de polvos en la preparación de estándares sintéticos ya ha sido mencionada. Puede también ser necesario agregar uno u otro tipo de material a una muestra en polvo para un efecto requerido. Estos aditivos incluyen estándares internos, diluyentes de alta y baja absorción, abrasivos, y aglutinantes.

Un estándar interno puede ser agregado para compensar los efectos de aumento de absorción. En polvos y comprimidos el estándar interno realiza la función adicional de compensar los efectos de -

densidad de empaque y aún puede evitar la necesidad de compresión. Si el estándar interno es agregado como polvo, el tamaño de partícula del estándar y del material de muestra debe ser el mismo, o deben ser molidos juntos hasta que esten listos. - El estándar interno es mejor agregado como una solución que moje la muestra en polvo.

Un diluyente de baja absorción tal como carbonato de litio ( $\text{LiCO}_3$ ), ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), carbón, aluminio, almidón, azúcar en polvo, y papel - filtro o pulpa de papel cromatográfico, pueden - ser agregados para reducir los efectos de aumento - de absorción. Un amortiguador de alta absorción, - tal como óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) o ácido túngstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), pueden ser agregados a polvos teniendo un elemento analítico de alto número atómico en - una matriz de bajo número atómico para hacer la - función de calibración más cercanamente lineal. - Abrasivos inertes en polvo, tales como óxido de - aluminio y carburo de silicio pueden ser agregados para facilitar la molienda. Esto es hecho más fre - cuentemente cuando el polvo está siendo molido en un mortero. Un aglutinante puede ser requerido pa - ra permitir a los polvos que tienen baja cohesión - ser empacados en celdas, especialmente en instru - mentos que tienen planos inclinados para el espéci - men, y para permitir la compresión. La cantidad de aglutinante usado será tan pequeña como sea posi - ble, por lo general 5-20% del peso total del espécimen. Entre los aglutinantes usados están los si - guientes: carbonato de litio, ácido bórico, alumi - nio, ácido esteárico ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), almidón, nitroce - lulosa, etil celulosa, Lucíta, cera de carnauba y - papel filtro o pulpa de papel cromatográfico. Algu

nos de los aditivos pueden servir para más de un-- propósito como es evidente de la duplicación en - las listas anteriores.

Los diluyentes de baja absorción, abrasi- - vos, y aglutinantes son siempre agregados en forma de polvo. Sin embargo, los constituyentes indivi-- duales de los estándares sintéticos, estándares in- ternos, y diluyentes de alta absorción pueden ser agregados en forma de polvo o solución. Si los pol- vos serán mezclados todos tendrán tamaño de partí- cula pequeño (es decir -300 mallas o menos), o - - substancialmente el mismo tamaño de partícula for- ma y densidad, por lo que ellos pueden ser mezcla- dos simplemente en seco. Si los polvos son grue- - sos, o difieren en tamaño de partícula o forma, de- ben ser molidos separadamente antes de la mezcla o preferentemente, mezclados y molidos juntos. Si - los polvos difieren substancialmente en densidad, - una solución estándar de los constituyentes más pe- sados pueden ser adicionados volumétricamente a - una porción en peso de los constituyentes más lige- ros en forma de polvo. Alternativamente, solucio-- nes estándar de los constituyentes menores y tra- zas pueden ser agregados a los constituyentes mayo- res en forma de polvo. En uno u otro caso el polvo húmedo es homogeneizado y secado, después molido y mezclado.

d) Mezclado. Después que han sido hechas - las adiciones, el polvo debe ser mezclado u homoge- neizado con una espátula o agitando en un frasco, - pero lo mejor es hacerlo por medio de un mezclador mecánico.

e) Molienda. Antes de ser empacados en celdas o comprimidos, los polvos deben ser molidos - hasta -300 mallas o menos. Los polvos más gruesos - pueden ser aceptados si sólo se miden líneas de - longitud de onda corta del elemento analítico. Si - alguno de los aditivos mencionados antes serán usa - dos, deben ser agregados antes de la operación de - molienda así que el polvo base y aditivos puedan - ser molidos substancialmente al mismo tamaño de - partícula.

La molienda puede ser hecha manualmente con un mortero de ágata, carburo de silicio, o carburo de boro. Los polvos pueden ser molidos en seco o - con etanol o éter etílico hasta sequedad varias ve - ces. Sin embargo la molienda es preferible hacerla mecánicamente en un molino de plástico, alúndum o - carburo de tungsteno, dependiendo de la dureza del material. Existen molinos que trabajan con nitrógeno - líquido, y pueden ser usados para materiales < blandos y flexibles.

f) Compresión. Los polvos preparados pueden ser formados en una píldora independiente o disco - sin pérdida de identidad de las partículas por mez - cla con cera o una suspensión de un monómero plás - tico en una taza cilíndrica, seguida de polimerización. Sin embargo la forma más común y conveniente es la compresión a alta presión en una prensa. La - técnica de compresión es aplicable también a gránu - los, astillas, proyectiles, espirales, y alambres - metálicos. Por lo general, un aglutinante es agre - gado con el polvo, pero los polvos adherentes, in - cluyendo los metales, pueden ser comprimidos sin - aglutinante.

El polvo con o sin aglutinante, es colocado en un molde cilíndrico en una prensa hidráulica capaz de desarrollar hasta 100,000 lb/pulg<sup>2</sup>. Para cualquier serie de muestras y estándares dados, la densidad de empaque uniforme es llevada a cabo por compresión del mismo peso de polvo a la misma presión para cada espécimen.

Los comprimidos pueden ser formados de varias formas como sigue: 1) sin refuerzo u otro soporte, 2) con un refuerzo de aglutinante puro, - 3) con un refuerzo y envoltura de aglutinante puro, 4) con una envoltura de plástico o metal, - 5) con una envoltura de metal y aglutinante de refuerzo, 6) en una taza metálica.

### Análisis de minerales.

Los análisis de Rayos X de los materiales asociados con la minería y las industrias de proceso de minerales ofrecen una amplia variedad de potenciales aplicaciones y un desafío para el analista de Rayos X. Los métodos de Rayos X son rápidos, reproducibles y, cuando adecuadamente aplicados, - precisos para elementos de número atómico 12 o mayor. Estas características lo hacen un sistema - ideal de control de proceso. En general, los materiales para cada tipo de proceso requieren técnicas analíticas individuales para proporcionar datos analíticos confiables.

El análisis de materiales para la industria del hierro y el acero incluyendo minerales, inclusiones, escorias, fierro y acero por técnicas de fluorescencia de Rayos X, proporcionando excelen--

tes resultados más la necesidad de análisis rápidos y completos en el campo de los no metales han guiado a hacer un número de investigaciones para una variedad de materiales entre los cuales se encuentra la roca fosfórica.

Las principales formas de preparación de muestras minerales en polvo son las siguientes:

I) Muestras con pequeñas diferencias mineralógicas. Una porción de muestra de laboratorio (10-50 gr.) es molida en un molino mecánico, por un tiempo determinado con una aglutinante adecuado. La mezcla resultante es comprimida sobre ácido bórico como material de refuerzo, este refuerzo de ácido bórico proporciona resistencia y puede ser usado para identificación de la muestra.

II) Muestras con grandes diferencias mineralógicas. Una porción de la muestra de laboratorio es fundida con tetraborato de litio o borato de sodio; la temperatura y tiempo de fusión depende de la muestra y material fundente. Después de la solidificación, la cuenta de vidrio resultante es molida y comprimida como en el caso I.

III) Muestras con extensa variación de diferencias de composición y mineralógicas. Una porción de la muestra de laboratorio es fundida con tetraborato de litio o borato de sodio y un amortiguador (óxido de lantano o de bario); la temperatura y tiempo de fusión depende del material y agente fundente. Después de la solidificación, la cuenta de vidrio resultante se muele y comprime como en I.

El amortiguador sirve para minimizar los efectos de absorción de un elemento sobre otro en la muestra y elimina la necesidad de correcciones entre los elementos. Este método fué desarrollado por Adler y Rose.

Ya que los métodos analíticos de fluorescencia de Rayos X son de naturaleza comparativa, las curvas analíticas serán graficadas de estándares confiables del material que será analizado. Después de establecer curvas adecuadas, las muestras desconocidas o de producción serán analizadas usando idéntica preparación de muestra y método analítico a aquellos empleados para los estándares.

El resultado de una variedad de investigaciones ha demostrado el funcionamiento y versatilidad de los métodos de fluorescencia de Rayos X. Debido a los numerosos problemas y variedad de los materiales asociados con los no metales, su análisis por técnicas de Rayos X ha sido considerado muy difícil. Sin embargo la experiencia de varios autores ha probado que el análisis de no metales puede ser fácilmente realizado por la correcta selección de muestreo, preparación de la muestra y método analítico. Cada tipo de material debe ser investigado para seleccionar las condiciones óptimas. Los análisis de Rayos X podrán entonces proporcionar datos analíticos más rápidamente, con menos error humano, con más completa información, y en considerablemente menor costo que comparado con los análisis químicos de rutina.

El trabajo realizado por Cowgill usando muestras obtenidas por sonda en un lago proporcio-

## CAPITULO VI

### EXPERIMENTACION Y RESULTADOS.

La fase experimental se constituyó considerando como antecedente un trabajo similar realizado por H. T. Dryer y publicado en *Advances in X-ray Analysis*, además de la experiencia práctica adquirida por el personal del Laboratorio de Cementos Anahuac, S.A.

El equipo utilizado fué un espectrómetro de vacío SPG 5 fig. 9, el cual es usado para alta producción de análisis espectro químicos en vacío con aire o helio. Todos sus componentes analíticos mayores están dentro de la cámara de vacío; tubo de Rayos X doble, porta muestras para diez especímenes, cambiador de cristal y tubos contadores.

Este espectrómetro detecta eficientemente elementos más pesados que el magnesio (número atómico 12) y con un tubo contador de alta intensidad y grandes rejillas tipo Soller, el rango analítico se extiende hasta incluir al sodio y al flúor.

El espectrómetro SPG 5 llega a ser un sistema completo con la adición de la fuente de potencia de alto voltaje XRD-6, el detector No. 4 y un tubo de Rayos X doble o sencillo, EA-75.

Los tubos de Rayos X con doble blanco son virtualmente dos tubos en uno, combinan la eficiencia del blanco de cromo para los elementos ligeros y el blanco de tungsteno para los elementos más pesados.



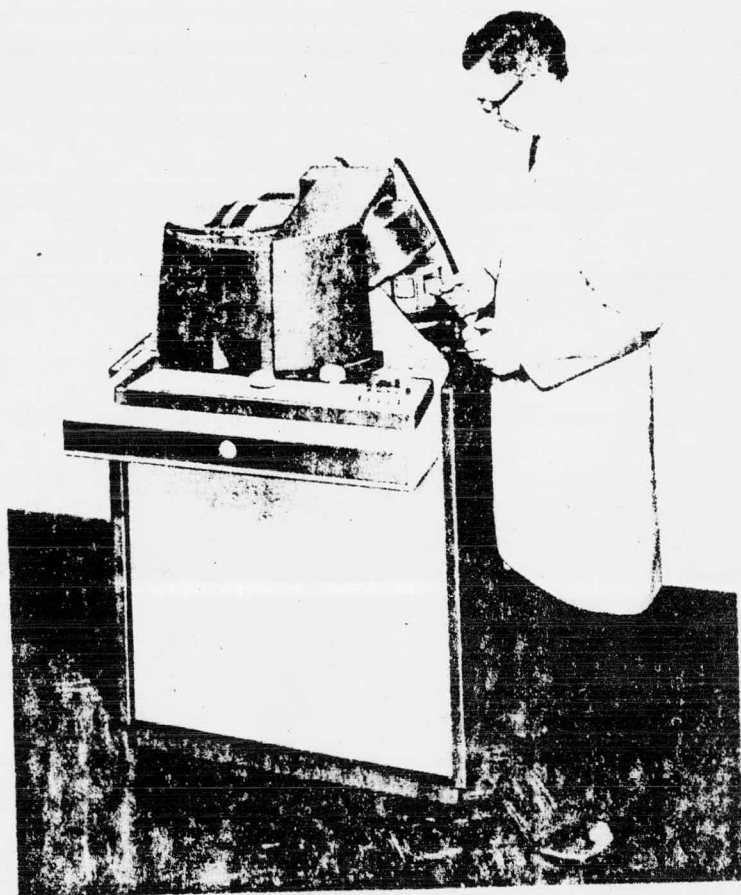


Fig. 9. Armadura del espectrómetro de vacío SPG 5,

El SPG 7 es un contador proporcional de flujo gaseoso para usarse con gases de baja absorción tales como el PR (90% argón-10% metano). Está diseñado para efectos de ruido de fondo mínimos con bajo voltaje de operación. Una ventana de mylar aluminizado adelante y al fondo permite un montaje posterior de un contador de centelleo o un tubo contador propor--

cional sellado para medidas de intensidad independientes o simultáneas.

El contador de centelleo SPG 4 es usado con el sistema XRD-6. Este contador tiene una alta eficiencia de conteo cuántico sobre un amplio rango espectral (0.2 a 2.7 Å). Es el más eficiente para la detección de las radiaciones de alta energía, empezando aproximadamente en la radiación Cu K $\alpha$  (cerca de 1.7 Å). Por lo tanto, es de ordinario preferido para su uso en tándem con un contador proporcional de flujo.

#### Preparación de patrones.

Las muestras que se preparan para ser usadas como estándares, deben ser sometidas a un procesamiento riguroso con el fin de tener una confiabilidad absoluta en cuanto a los análisis de los cuales dependerá la calidad del producto.

Dichas muestras son molidas a una finura de terminada y analizadas cuidadosamente hasta estar plenamente seguros de la exactitud de la preparación de la muestra que servirá de patrón para los análisis posteriores; en nuestro caso se emplearon muestras check de roca fosfórica proporcionadas por el Laboratorio de Fertilizantes Mexicanos, S.A. división Cuautitlán.

#### Preparación de la muestra.

La precisión del análisis por fluorescencia de Rayos X, depende en gran parte de la finura a que se ha molido la muestra.

La materia prima se seca y muele en el molino del equipo de Rayos X, a ésta molienda se le da un tiempo determinado en consideración a la dureza del material, y teniendo la precaución de moler - siempre a la misma finura que se haya considerado - para la preparación de los estándares, que en el - caso particular se hicieron pasar por un tamiz de - 200 mallas.

Una vez hecho esto, se procede a la elaboración de una pastilla, depositando la muestra en - una charolita metálica de aproximadamente 3 cm de diámetro y 0.4 cm de espesor, la cual se somete en una prensa mecánica a una presión de 20 ton/pulg.<sup>2</sup>, misma que fué considerada en la fabricación de los estándares.

#### Operación del equipo de Rayos X.

Para efectuar análisis químicos en el equipo de Rayos X, es necesario seguir una secuencia - para la manipulación de éste aparato y es:

1) Se conecta un tanque de gas el cual contiene una mezcla de 90% argón y 10% metano, y del cual se debe verificar el flujo capaz de amplificar la detección fotoeléctrica.

2) Se energiza el sistema de control del - equipo de Rayos X, de ésta manera automáticamente empieza a funcionar la bomba de circulación del - agua de enfriamiento del tubo de Rayos X.

3) Elaboración de una pastilla del estándar y otra de la muestra a la cual se le va a ensayar-

el análisis correspondiente determinándosele: - -  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $CaO$ , colocando cada pastilla en los porta muestras identificados, se cierra el equipo herméticamente subiendo el carrusel y se coloca el seguro eléctrico.

4) Se pone a funcionar la bomba de vacío, - ésta deberá quedar hasta 0.5 atmósferas máximas.

5) Se buscan las condiciones de operación, - eligiendo para cada elemento los siguientes factores: número del porta muestras, cristal correspondiente, elección del anticátodo, ángulo determinado, volts, mili ampers, tubo contador y tiempo.

6) Se toman tres conteos por cada muestra - que se analiza, se hace el promedio aritmético de las pulsaciones, se obtiene el factor "f" y se multiplica por las cuentas de la muestra problema y - el valor obtenido se lleva a gráficas de pulsos - por segundo contra porcentaje de concentración

$$f = \frac{\text{cuentas al graficar}}{\text{cuentas actuales}}$$

### Elaboración de gráficas.

Para la preparación de gráficas, se obtuvieron varias muestras check de roca fosfórica a las cuales se les había analizado previamente por vía húmeda determinándoseles:  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $CaO$ , posteriormente se molieron a una finura adecuada, y se mezcló perfectamente.

Por otra parte, de las mismas muestras se prepararon pastillas y se corrieron en el equipo -

Tabla 8. Condiciones de operación para el equipo de Rayox X.

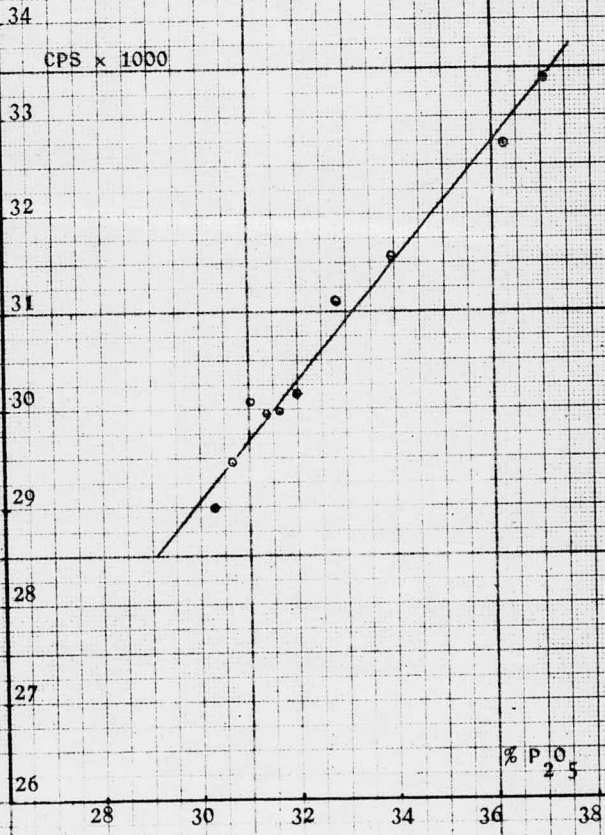
	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Radiación	W	W	Cr	Cr	Cr	
Tensión	50-20	50-32	50-32	50-32	50-50	Kv-ma
Cristal	LiF	LiF	PET	PET	PET	
Angulo	113.05	57.40	145.20	109.20	89.44	
Tubo cont.	1320	1210	1340	1322	1345	
EI	20	20	20	20	20	
EI + E	-	-	60	-	60	
Tiempo	20	10	20	20	30	segs.
Ganancia amplificador	4	4	4	4	4	

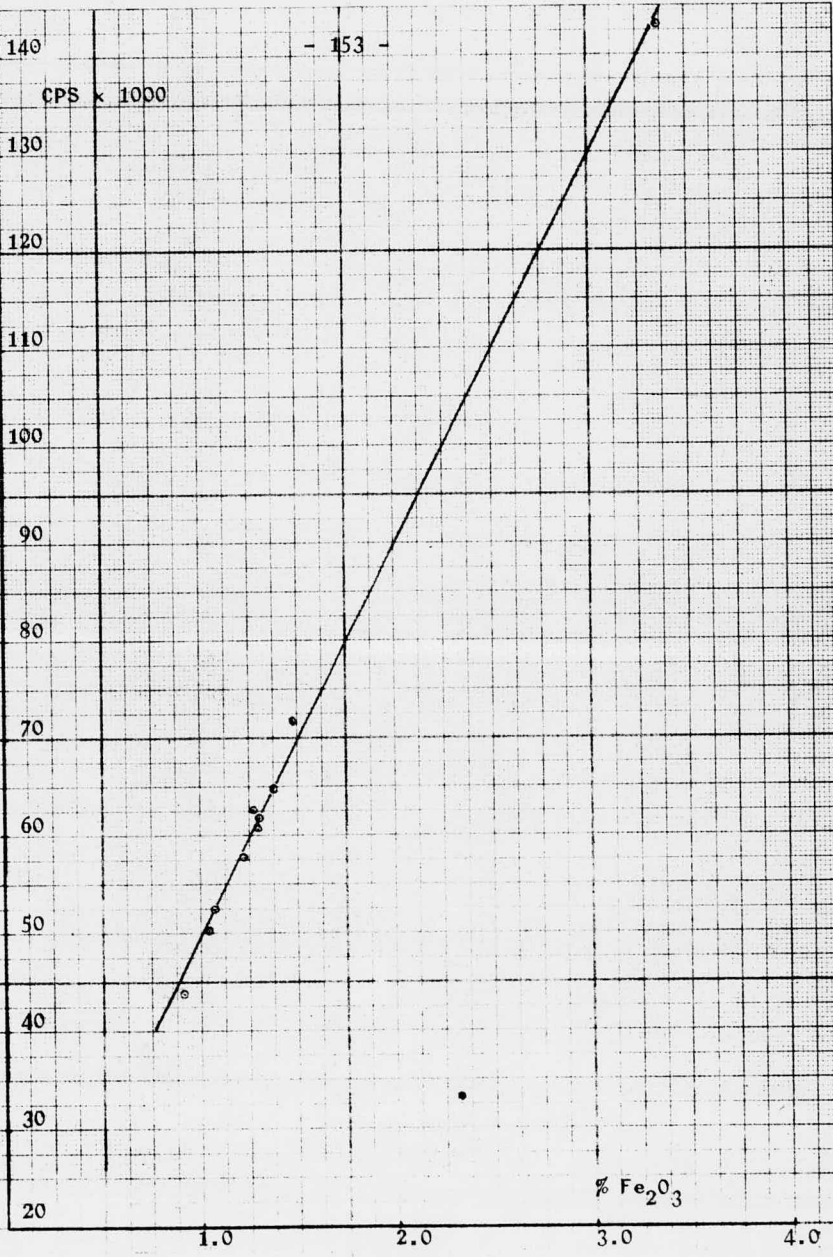
de Rayos X, para de ésta manera cuantificar el número de pulsos en un tiempo determinado.

De las muestras analizadas se tomaron para la elaboración de las gráficas, aquellas que reunfan un rango inferior, intermedio y superior en porcentaje de su concentración en los cuales es posible que oscile la calidad de la materia prima. Posteriormente con los datos así obtenidos se llevan a un eje de coordenadas concentración vs cuentas por segundo. A continuación se muestran los resultados.

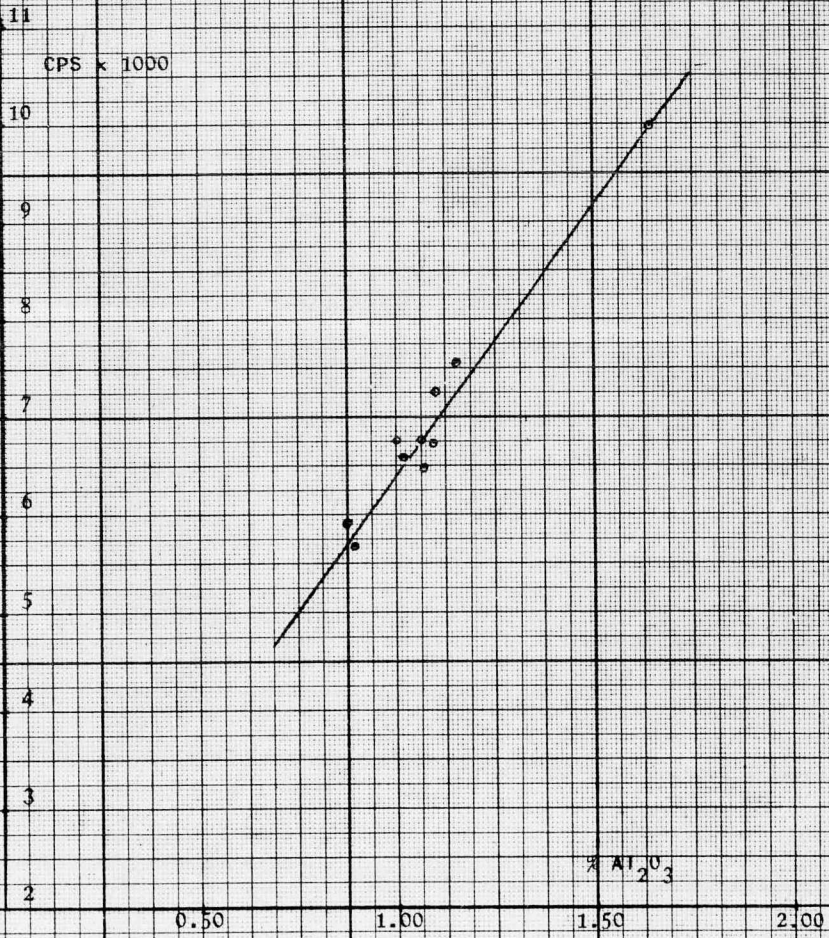
IA																O																	
H 1		IIA														IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		He 2							
Li 3	Be 4															B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10												
230.0	113.0															67.00	44.00	31.60	23.71	18.31	14.61												
Na 11	Mg 12															Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18												
11.91	9.889															7.982	6.778	5.804	5.032	4.728	4.886												
11.62	9.570	IIIB	IVB	VB	VIB		VIIB		VIII		IB	IIB		Ca 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36														
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	31	32	33	34	35	36																
3.742	3.360	3.032	2.750	2.505	2.291	2.103	1.937	1.790	1.659	1.542	1.436	1.341	1.255	1.177	1.106	1.041	0.982																
3.454	3.090	2.780	2.514	2.284	2.085	1.910	1.756	1.621	1.500	1.392	1.295	1.208	1.129	1.057	0.992	0.933	0.878																
	36.39	31.39	27.45	24.31	21.71	19.49	17.60	16.00	14.60	13.36	12.28	11.31	10.46	9.671	8.990	8.375	7.817																
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																
0.927	0.876	0.830	0.787	0.748	0.711	0.676	0.644	0.615	0.587	0.561	0.536	0.514	0.492	0.472	0.453	0.435	0.417																
0.829	0.783	0.741	0.702	0.666	0.632	0.601	0.572	0.546	0.520	0.497	0.475	0.454	0.435	0.417	0.400	0.384	0.368																
7.318	6.862	6.448	6.070	5.724	5.406	5.114	4.846	4.597	4.368	4.154	3.956	3.772	3.600	3.439	3.289	3.148	3.015																
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																
0.402	0.386	0.372	0.224	0.217	0.211	0.204	0.198	0.193	0.187	0.182	0.177	0.172	0.167	0.162	0.158	0.154	0.150																
2.892	2.775	2.665	1.570	1.522	1.476	1.433	1.391	1.351	1.313	1.276	1.241	1.207	1.175	1.144	1.114	1.085	1.057																
		14.88	7.539	58.20	55.80	6.728	6.490	6.262	6.046	5.840	5.666	5.461	5.285	5.118	4.950	4.782	4.614																
Fr 87	Ra 88	Ac 89																															
0.146	0.142	0.138																															
1.030	1.005	0.980																															
			Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																	
			0.359	0.346	0.340	0.322	0.310	0.300	0.290	0.280	0.271	0.262	0.254	0.246	0.238	0.231																	
			2.561	2.463	2.370	2.283	2.199	2.120	2.046	1.975	1.909	1.845	1.784	1.726	1.672	1.619																	
			14.06	13.34	12.68		11.43	10.95	10.41	9.937	9.543	9.161	8.801	8.460	8.146	7.840																	
									86.00		83.00		72.70		65.10	63.00																	
			Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102																		
			0.134	0.131	0.128	0.125	0.122	0.119	0.116	0.113	0.110																						
			0.956	0.933	0.910	0.889	0.869	0.849	0.829	0.810	0.792																						
			4.138	4.022	3.910		3.808																										
			9.442		8.808																												

Fig. 10. Tabla periódica de los elementos, mostrando su número atómico y longitudes de onda de sus principales líneas de emisión.









## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES

El método por medio de fluorescencia de Rayos X proporciona rapidez y exactitud no alcanzada por métodos de vía húmeda debido a impurezas de los reactivos analíticos o a error de análisis del personal, además es importante hacer notar el factor-tiempo, ya que para un análisis completo de los siguientes elementos: fósforo, fierro, aluminio, silicio y calcio en 10 muestras patrón de roca fosfórica, se emplearon 2 hrs. aproximadamente consideradas desde la obtención de la muestra pulverizada.

Como se puede observar en los resultados obtenidos en el presente trabajo, se aprecia que son aplicables los métodos de espectrometría de Rayos-X en la práctica. Además es indudable el beneficio que procura un sistema totalmente automatizado de control, que cuando es correctamente aplicado podrá ayudar al desarrollo de nuestra industria nacional básica.

La posible implementación del equipo de Rayos X en lo futuro sólo dependerá de un detallado estudio técnico-económico y humano para demostrarse si es viable desde estos particulares aspectos. En razón de la inminente aprobación final y aplicación posterior de la Norma de Calidad de roca fosfórica para uso agrícola.

En virtud de tratarse de un estudio preliminar y tentativo, el presente trabajo cree haber cubierto en forma modesta los objetivos que se fijaron en principio.

BIBLIOGRAFIA

American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., Industrial Minerals and Rocks, 4th ed., New York, 1975.

Bermúdez Polonio J., Teoría y Práctica de la Espectroscopia de Rayos X 1a. ed., Editorial Alhambra, S.A., Madrid, 1967.

Bertin E.P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, 1th ed., Plenum Press, New York, 1971.

Cullity B.D., Elements of X-Ray Diffraction, 1th ed., Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Massachusetts, 1967.

Dana E.S., A Textbook of Mineralogy, 4th ed., rev. and enl. by Ford W. E., John Wiley and Sons Inc., New York, 1958.

Dryer H.T., Advances in X-Ray Analysis, Plenum Press, New York, 1963, Vol. 6.

General Electric Co., XRD Accessories for X-Ray Emission, Milwaukee, 1967.

Guanos y Fertilizantes de México, S.A., Manual de Procedimientos, 1976.

Hernández Velasco J.A., Minerales no Metálicos Mexicanos, Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, A.C., México, 1963.

Kirk R.E. and Othmer D.F., Encyclopedia of Chemical Technology, 1th ed. Interscience Publishers Inc., New York, 1951, Vol. 6.

Ladoo R.B. and Myers W.M., Nonmetallic Minerals, 2th ed. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1951.

Primo Yúfera E. y Carrasco Dorrién J.M., - Suelos y Fertilizantes, 1a. ed., Editorial Alhambra, S.A., Madrid, 1973.

San José Alcalde J.I., Acido Fosfórico, Tesis Universidad Iberoamericana, 1969.

Willard H.H., Merrit L.L. and Dean J.A., -- Instrumental Methods of Analysis, 4th ed., D. VanNostrand Co. Inc., Princeton, 1965.



**TESIS "CLASICAS"**

**PASEO DE LAS FACULTADES 32-D  
FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD  
CIUDAD UNIVERSITARIA 20. D. F.**