

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO MONOGRAFICO DEL AZUFRE EN MEXICO

200

MERCEDES GUADALUPE LLANO LOMAS

QUIMICO

1 9 7 5



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA _____
PROC. MT-198



Jurado asignado originalmente
según el tema.

Presidente: Prof. Guillermo Carsolio Pacheco

Vocal: Prof. Alberto Obregón

Secretario: Prof. Guillermo José Valenzuela

1er. Suplente: Prof. Jorge Haro Castellanos

2o. Suplente: Prof. Mario Ramírez y Otero

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química. U.N.A.M.

Nombre completo y firma
del sustentante:

Mercedes Guadalupe Llano Lomas



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mercedes Guadalupe Llano Lomas', is written over a solid horizontal line.

Nombre completo y firma
del asesor del tema:

Guillermo José Valenzuela

A LA MEMORIA DE MI PADRE

A MI MADRE

A XAVIER

A MIS MAESTROS

A MIS AMIGOS

INDICE

	Pág.
1 INTRODUCCION	1
2 PROPIEDADES FISICAS	2
3 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS	14
4 PROPIEDADES QUIMICAS	21
5 METODOS DE OBTENCION DE AZUFRE	28
6 USOS	34
7 CONCLUSIONES	52
8 BIBLIOGRAFIA	54

Mediante el presente estudio se pretende situar al azufre dentro de una realidad concreta en México, ofreciendo al químico un medio útil para su análisis, lo que permitirá buscar los procesos más adecuados para su mejor aprovechamiento en los diversos campos de nuestra industria.

Puesto que el azufre determina directa o indirectamente la economía del país, es de gran importancia su conocimiento científico para poder estudiar mucho mejor su comportamiento y controlar así sus reacciones.

El azufre ha sido conocido desde la antigüedad y es una materia prima de gran importancia química por los múltiples usos que tiene, ya sea como azufre elemental, en las industrias del papel, plásticos, farmacia, procesamiento de pieles, vulcanización, etc., o bien como alguno de sus compuestos, por ejemplo el ácido sulfúrico, de gran importancia en la industria química.

Para lograr los objetivos mencionados, se presenta una investigación monográfica del mismo.

2 PROPIEDADES FISICAS

TEMPERATURA DE IGNICION.

La temperatura de ignición del azufre varía según el método adoptado para medirla. Tanto en atmósfera de aire como en oxígeno, se tiene un rango - de 478°F a 511°F.

DENSIDAD DEL SOLIDO.

A temperatura ambiente se tienen los siguientes valores para la densidad del azufre sólido:

TABLA I

S	D (lb/pie ³)
Rómbico	1.727×10^{-2}
Monoclínico	1.636×10^{-2}
Amorfo	1.602×10^{-2}

DENSIDAD DEL LIQUIDO.

Para azufre líquido altamente purificado se tiene:

TABLA II

T (°F)	D (lb/pié ³)
250	1.505 X 10 ⁻²
260	1.500
270	1.500
280	1.501
290	1.488
300	1.484
310	1.481

Para temperaturas más altas:

314.4	1.480 X 10 ⁻²
329	1.478
340.3	1.4774
410	1.452
463.1	1.446
833	1.340

TENSION SUPERFICIAL DEL LIQUIDO.

La tensión superficial del azufre altamente purificado decrece linealmente a medida que la temperatura aumenta, pero existe una aguda discontinuidad a aproximadamente 286.2°F, siendo la velocidad de caída más pequeña por encima de esta temperatura. Se dan las siguientes ecuaciones que relacionan la tensión superficial y la temperatura:

Abajo de 286.2°F

$$\gamma = 73.4 - 0.105 t$$

Arriba de 286.2 °F

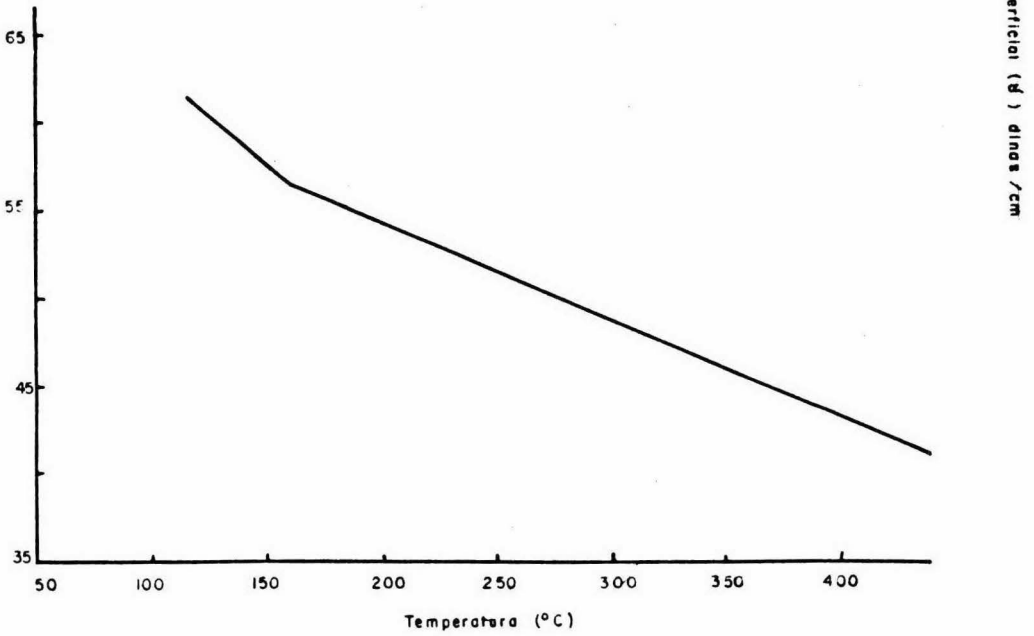
$$\gamma = 65.7 - 0.0566 t$$

en donde t = temperatura en grados centígrados y γ = tensión superficial en dinas por centímetro.

La gráfica No. 1 corresponde a las ecuaciones señaladas.

GRAFICA Nº1

TENSION SUPERFICIAL DEL AZUFRE LIQUIDO



VISCOSIDAD DEL LIQUIDO.

Para la viscosidad del azufre altamente purificado se tienen los valores señalados en la Tabla III.

TABLA III

Temperatura (°F)	Viscosidad (lb/seg.ft)	Estado
120	0.051	Líqu. superenfriado
200	0.013	Líqu. superenfriado
260	0.0067	Líqu. normal
300	0.0045	"
318	0.008	"
325	8.0	"
370	62.6	"
380	61.0	"
440	26.0	"
520	5.0	"
600	1.2	"

Con los valores indicados se construye la gráfica No. 2.

VISCOSIDAD DEL VAPOR.

En la Tabla IV se indican los valores promedio para la viscosidad del vapor de azufre. Para valores de viscosidad arriba de 823.3°F se consideró una atmósfera de presión total, mientras que los valores por debajo - del punto de ebullición se basaron en la presión del azufre a las temperaturas correspondientes.

GRAFICA N° 2

VISCOSIDAD DEL AZUFRE LIQUIDO.

RANGO DE ALTA TEMPERATURA.

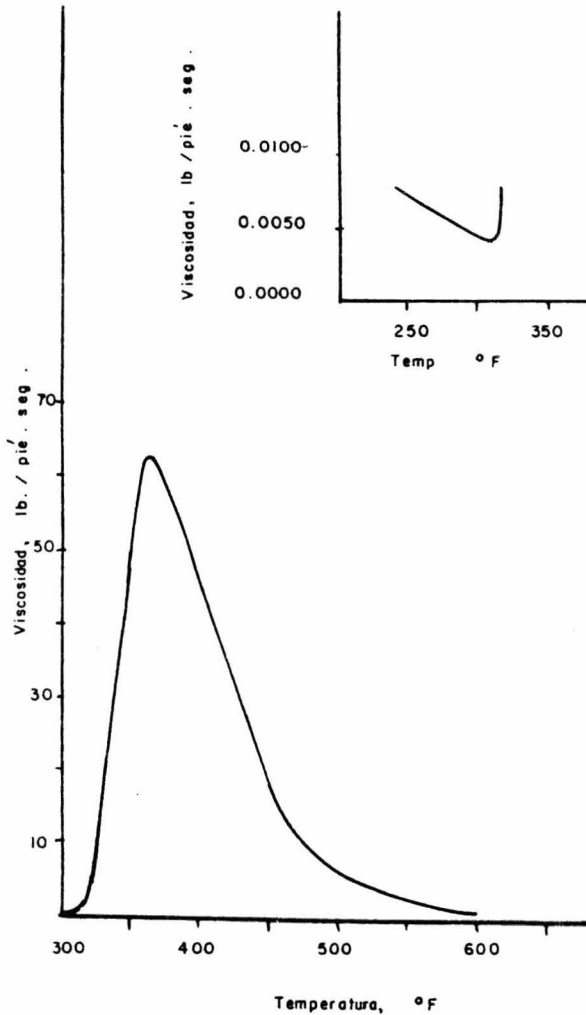


TABLA IV

Temperatura (°F)	Presión (mm Hg)	Viscosidad (lb/seg. ft)
300	0.175	7.8×10^{-6}
600	73	11.2
823.3	760	13.2
900	760	13.8
1100	760	12.6
1400	760	10.6
1700	760	12.4
1900	760	13.6

Con los valores indicados se construye la gráfica No. 3.

EXPANSION TERMICA DEL LIQUIDO.

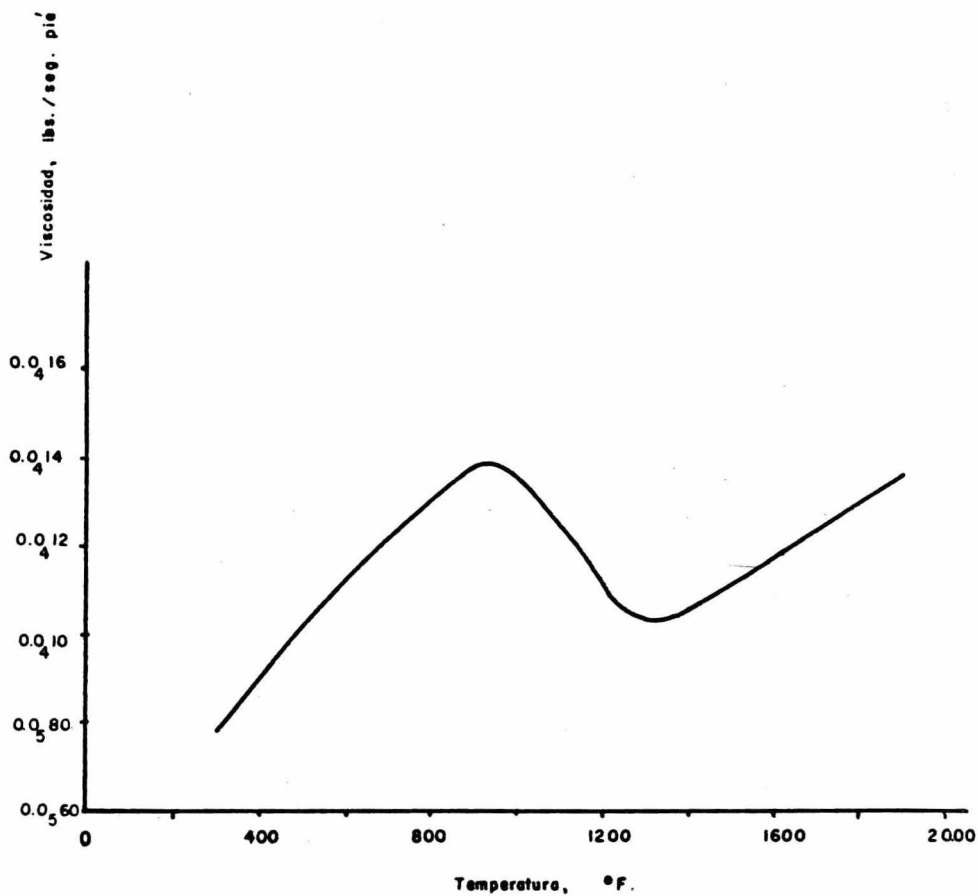
El coeficiente de expansión térmica es un máximo a aproximadamente 310°F y cae repentinamente a medida que la temperatura aumenta, alcanzando - casi el mínimo a aproximadamente 325°F.

TABLA V

Temperatura (°F)	Expansión cúbica fraccional por °F
250	237×10^{-6}
305	274
315	160
340	100
375	168
450	196
550	204
700	195
750	189

GRAFICA N° 3

VISCOSIDAD DEL VAPOR DE AZUFRE .



PRESION DE VAPOR DEL AZUFRE ROMBICO.

TABLA VI

Temperatura (°F)	Presión de vapor (mm Hg)
138.9	0.65×10^{-4}
140.0	1.15
148.8	1.94
158.0	3.31
166.8	5.43
175.8	8.88
184.8	14.39
192.0	20.89

Con los valores indicados se construye la gráfica No. 4.

PRESION DE VAPOR DEL AZUFRE MONOCLINICO.

TABLA VII

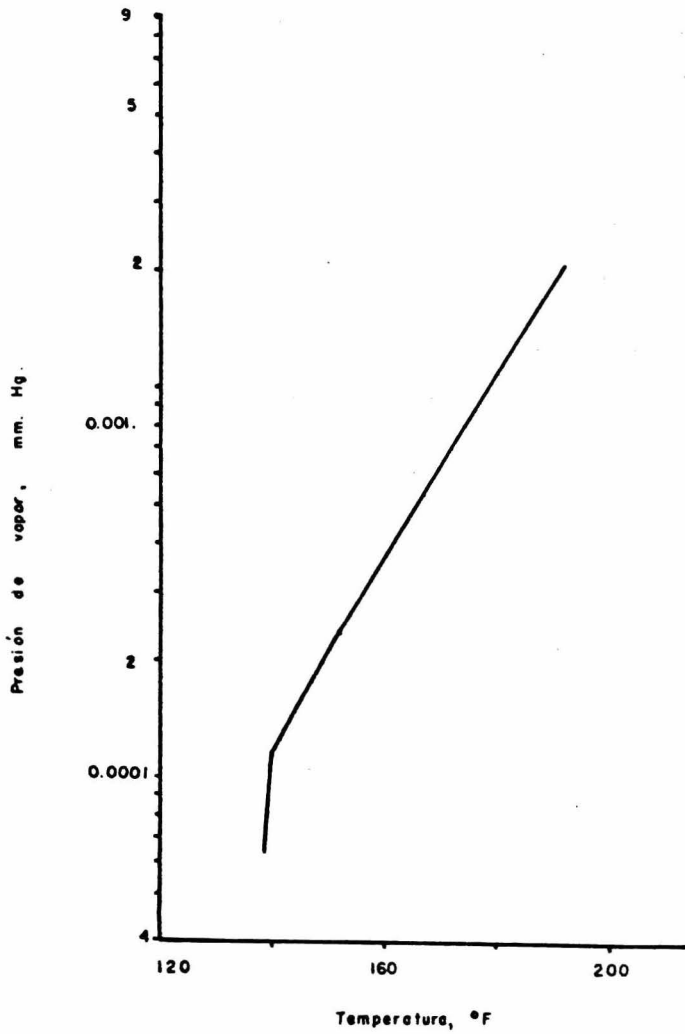
Temperatura (°F)	Presión de vapor (mm Hg)
205.2	40.2×10^{-4}
211.5	54.1
218.8	76.0
225.9	104.5
232.9	142.9
239.7	191.9

Con los valores indicados se construye la gráfica No. 5.

GRAFICA N° 4

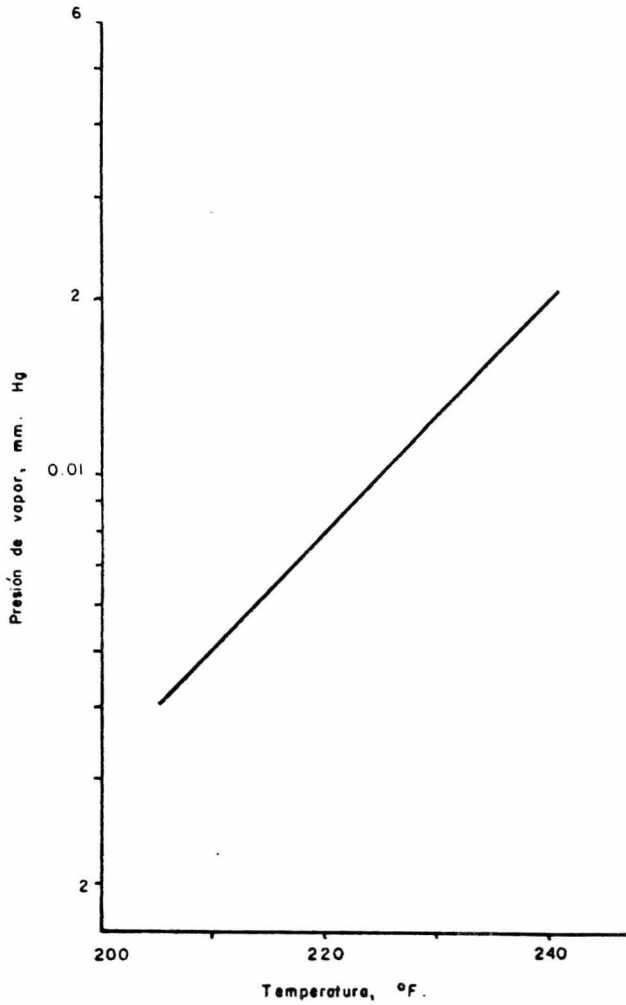
PRESION DE VAPOR DEL AZUFRE

ROMBICO



GRAFICA Nº 5

PRESION DE VAPOR DEL AZUFRE MONOCLINICO



PUNTOS DE FUSION.

Se indican los valores para puntos de fusión de azufre, a presión atmosférica y bajo diferentes condiciones:

	Pto. fusión.
Rómbico a concentración de equilibrio de S_{λ} y S_{π} .	230.1°F
Rómbico a S_{λ} puro.	235.0°F
Monoclínico a concentración de equilibrio de S_{λ} y S_{π} .	238.1°F
Monoclínico a S_{λ} puro.	246.1°F

TEMPERATURAS DE TRANSICION CRISTALINA.

La presión más alta corresponde al punto triple, en el cual se encuentran en equilibrio el azufre rómbico, monoclínico y líquido. Por encima de este punto no existe azufre monoclínico, y el líquido se congela y pasa directamente a rómbico.

TABLA VIII

Presión (atm)	Temperatura (°F)
1	202
119	212
378	230
616	248
843	266
1070	284
1304	302

ECUACIONES DE CALOR ESPECIFICO.

El calor específico de una sustancia como función de la temperatura, puede ser expresado por la ecuación: $C_p = a + bT + cT^{-2}$, en donde "T" es la temperatura absoluta y "a, b y c" son constantes cuyos valores dependen de

la sustancia de que se trate, de la presión y de las unidades en que se expresen estas cantidades.

Se dan valores para las constantes "a,b,c" para varios compuestos de azufre, a una atmósfera de presión. La temperatura debe expresarse en grados Kelvin, y C_p se obtiene en unidades de 15°C g.cal por °K por gramo.

TABLA IX

Substancia	a	b X 10 ⁻³	c X 10 ⁻⁵
S (r)	3.58	6.24	
S (M)	3.56	6.96	
S (l)	5.40	5.00	
S (g)	5.43	-0.26	0.27
S ₂ (g)	8.54	0.28	-0.79
SO (g)	7.70	0.84	-0.65
SO ₂ (g)	10.38	2.54	-1.42
SO ₃ (g)	13.70	6.42	-3.12
CS ₂ (g)	12.45	1.60	-1.80
COS (g)	11.33	2.18	-1.80
H ₂ S	7.02	3.68	-1.83

INDICE DE REFRACCION DEL LIQUIDO.

Se tienen los siguientes valores para el índice de refracción del azufre líquido, para luz de sodio amarilla con una longitud de onda de 5895 unidades angstrom.

TABLA X

Temperatura (°F)	Índice de refracción
230	1.929
266	1.890

CAPACIDAD CALORIFICA.

Valores para la capacidad calorífica del azufre en función de la temperatura, a presión atmosférica:

TABLA XI

SOLIDO.

Temperatura (°F)	ROMBICO	MONOCLINICO
	Cap. Cal. (BTU/lb.°F)	Cap. Cal. (BTU/lb.°F)
-420	0.0220
-400	0.0365
-300	0.088	0.088
-150	0.134	0.138
- 50	0.153	0.159
0	0.160	0.166
20	0.162	0.169
30	0.163	0.171
40	0.164	0.172
80	0.169	0.177
100	0.171	0.179
120	0.173	0.181
140	0.175	0.184
160	0.177	0.186
180	0.180	0.188
200	0.1817	0.1908
215.7	0.1923
217.5	0.1926

Con los valores indicados se construye la gráfica No. 6 .

GRAFICA Nº 6

CAPACIDAD CALORIFICA DEL AZUFRE SOLIDO A PRESION CONSTANTE.

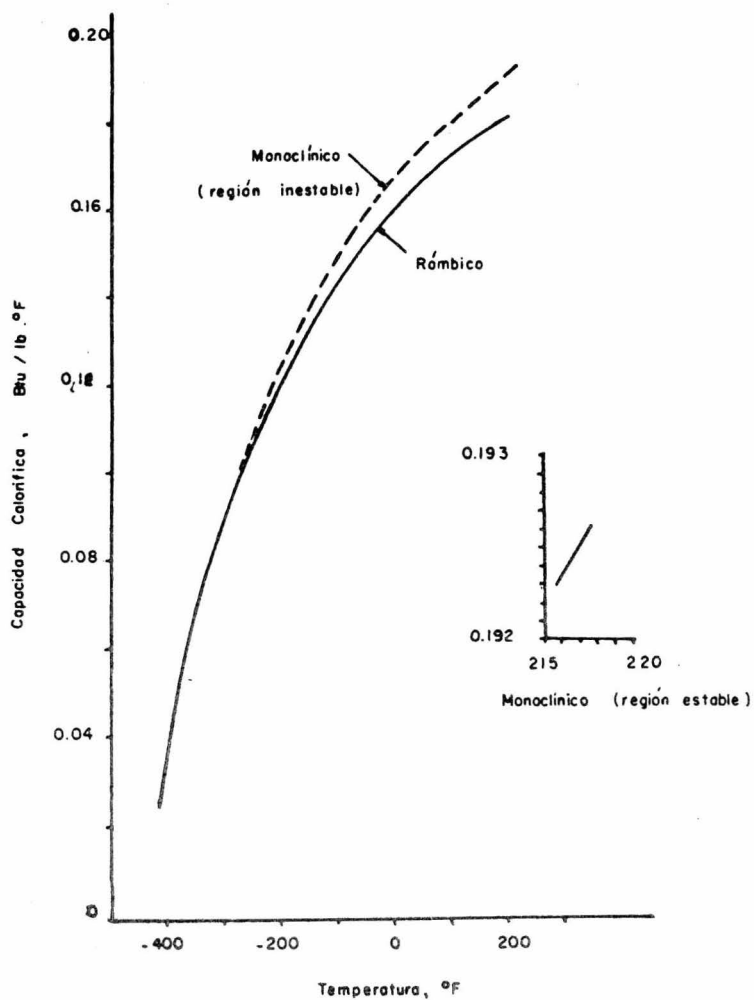


TABLA XII

LIQUIDO.

Temperatura (°F)	Capacidad Calorífica (BTU/lb.°F)
238.1	0.238
250	0.240
270	0.244
290	0.250
300	0.256
310	0.274
315	0.300
316.5	0.445
318	0.400
320	0.364
325	0.335
330	0.319
340	0.330
350	0.287
370	0.274
400	0.266
470	0.258
510	0.260
600	0.266
700	0.276
800	0.283

Con los valores indicados se construye la gráfica No. 7

GRAFICA N° 7

CAPACIDAD CALORIFICA DEL AZUFRE
LIQUIDO .

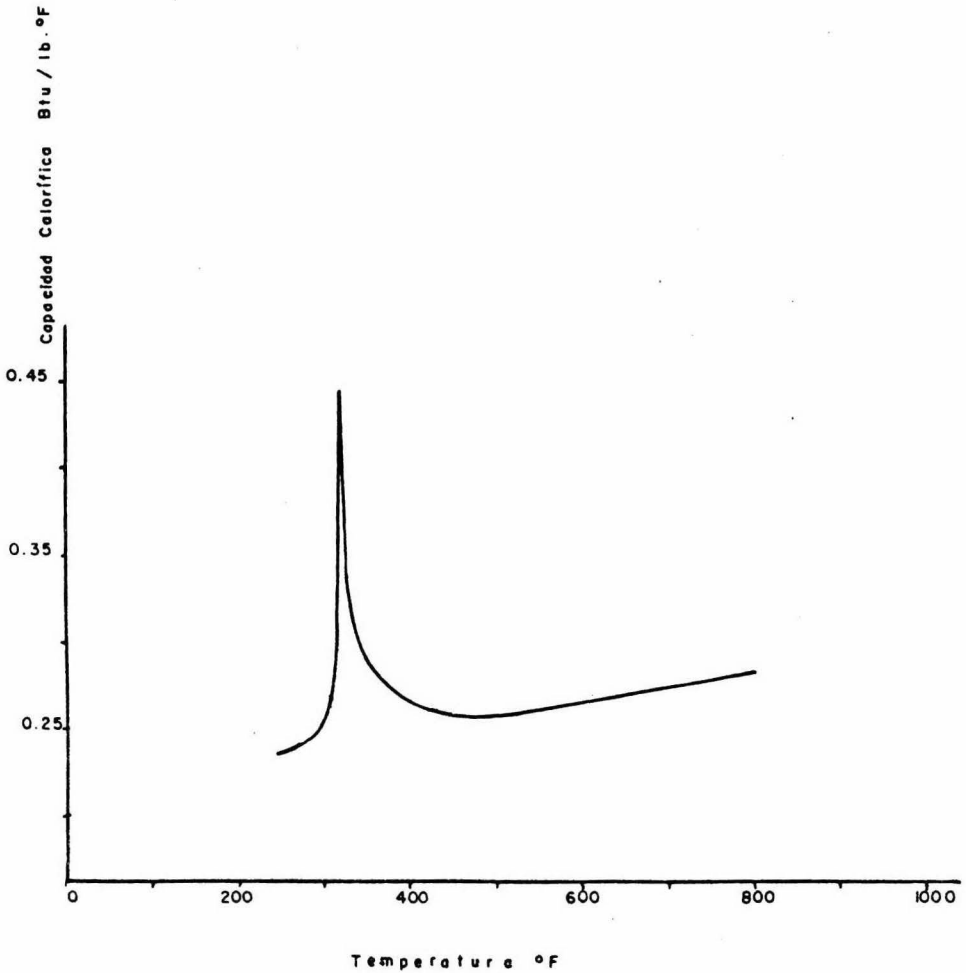


TABLA XIII

VAPOR.

Temperatura (°F)	Capacidad Calorífica (BTU/lb.°F)
832.3	0.285
850	0.44
900	0.68
1000	1.41
1050	1.99
1100	2.63
1150	3.31
1200	3.61
1250	3.42
1300	2.58
1350	1.72
1400	1.15
1450	0.86
1500	0.66
1550	0.51
1600	0.40
1700	0.29
1800	0.26
1900	0.25
2000	0.25
2100	0.25

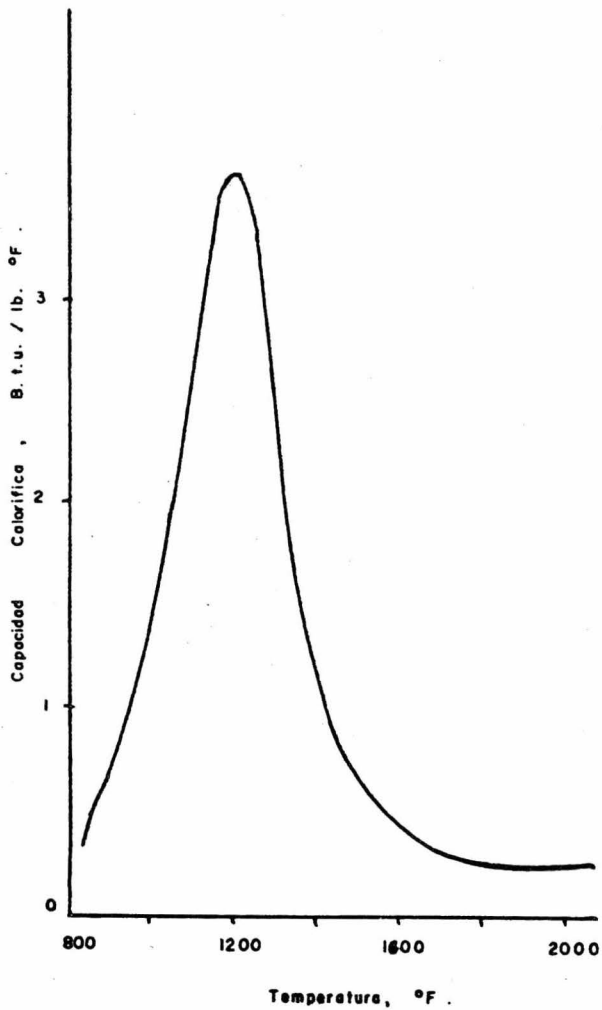
Con los valores indicados se construye la gráfica No. 8.

GRAFICA N° 8

CAPACIDAD CALORIFICA DEL VAPOR DE AZUFRE

EN EQUILIBRIO $S_8 = S_6 = S_2$

A 1 ATM. DE PRESION



PROPIEDADES CRITICAS.

TABLA XIV

Temperatura crítica	1900°F
Presión crítica	116 atm.
Densidad crítica	25.6 lb/cu. ft., ó 0.403 g/ml .

CONDUCTIVIDAD TERMICA.

TABLA XV

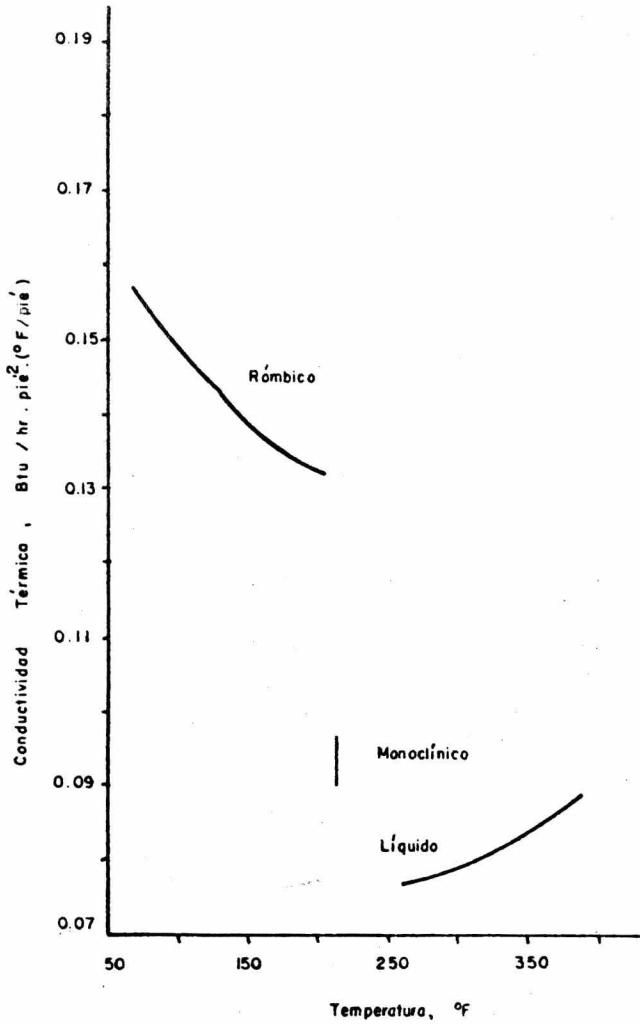
Temperatura (°F)	Estado	Conductividad Térmica (BTU/ft.hr.°F)
70	Rómbico agregado	0.157
140	Rómbico agregado	0.141
200	Rómbico agregado	0.133
212	Monoclínico agregado	0.090-0.096
239	Líquido	0.076
300	Líquido	0.079
340	Líquido	0.083
850	Vapor	0.00587
1000	Vapor	0.00657
1200	Vapor	0.00656
1350	Vapor	0.00672
1500	Vapor	0.00732
1650	Vapor	0.00786
1800	Vapor	0.00835

Con los valores indicados se constriyen las gráficas Nos. 9 y 10.

GRAFICA N° 9

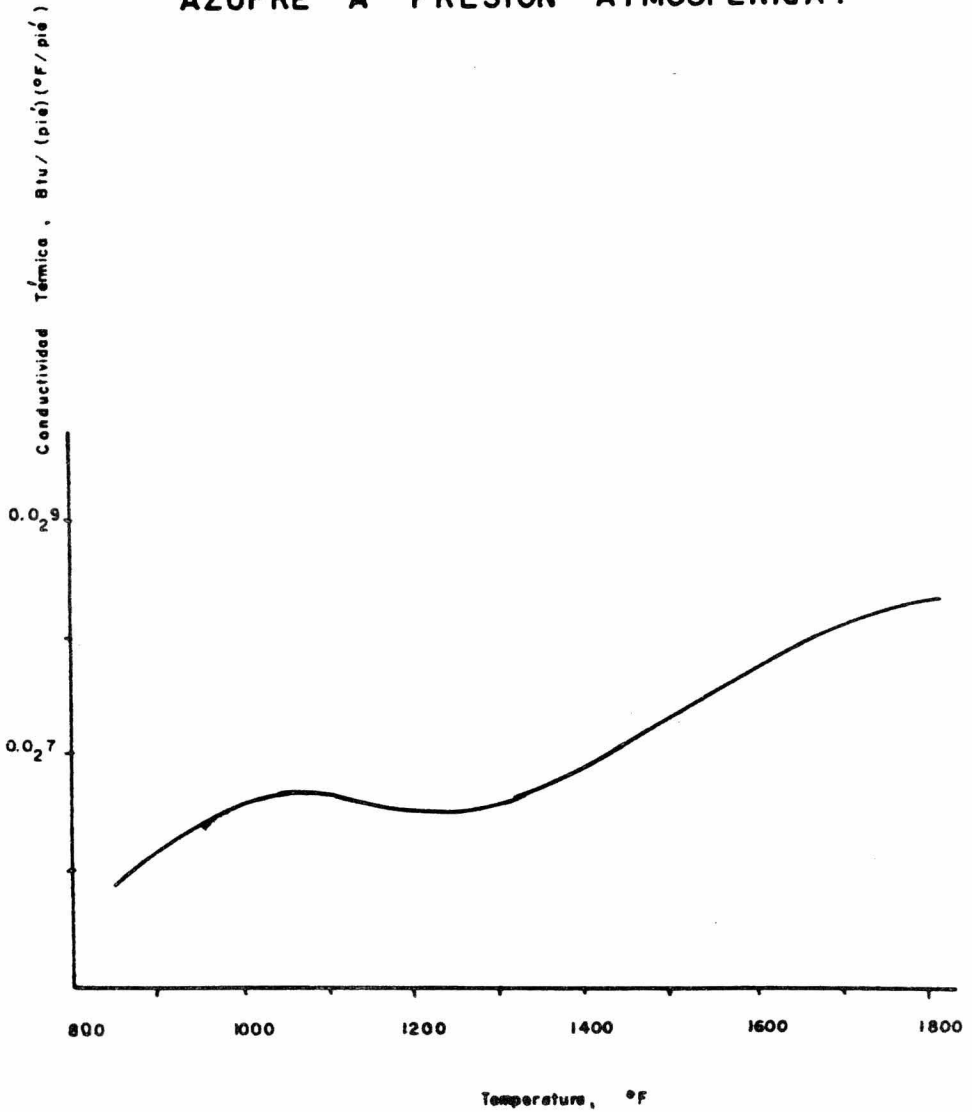
CONDUCTIVIDAD TERMICA DEL AZUFRE

LIQUIDO Y SOLIDO



GRAFICA N° 10

CONDUCTIVIDAD TERMICA DEL VAPOR DE
AZUFRE A PRESION ATMOSFERICA .



TRANSMISION DE LA LUZ POR EL VAPOR.

Si energía radiante (E.R.) con una intensidad I_0 atraviesa una capa de materia absorbente de grueso "t", la intensidad I de la energía radiante que sale de la capa, despreciando la reflexión en la superficie , está - dada por la ecuación: $I = I_0 \times 10^{-t/T}$, en donde T es el espesor de una capa, la cual transmite 10% de energía incidente. Una capa de espesor $t = 2T$, - transmitirá 10% de la energía incidente.

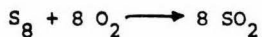
En la tabla XVI se indican los valores de E.R. para vapor de azu- fre a 847°F, para energía radiante de diferentes longitudes de onda.

TABLA XVI

Long. de onda de E.R. (Angstroms)	T (cm)
4350	8.5
4600	11.5
5000	15
5500	33
6100	460

CALOR DE COMBUSTION.

Se ha encontrado que el calor de combustión del azufre rómbico, de acuerdo a la reacción:



es de 3982 BTU/lb, a 77°F.

EQUILIBRIO ALOTROPICO EN EL LIQUIDO.

En la tabla XVII se indican los valores de la distribución de S_{π} , S_{λ} y S_{μ} en el equilibrio en el azufre líquido, como función de la temperatura.

TABLA XVII

Temperatura (°F)	Alótopo		
	% S _r	% S _γ	% S _μ
238.1	2.78	97.22	0.0
280	4.9	94.1	1.0
315	6.5	91	2.5
320	6.6	88.9	4.5
330	6.2	85.3	8.5
360	6.4	71.6	22
400	5.9	64.1	30
800	4.0	59.5	36.5
832	4.0	59.1	36.9

ENTALPIA Y ENTROPIA.

TABLA XVIII

Considerando al azufre rómbico a 68°F como punto de referencia, se tiene:

Temperatura (°F)	Entalpia (BTU/lb)	Entropia (BTU/lb °F)
68	0.0	0.0000
104	6.1	0.0208
140	12.4	0.0399
176	18.9	0.0582
204.1	23.9	0.0727

TABLA XIX

Teniendo como punto de referencia azufre monoclinico a 68°F se tiene:

Temperatura (°F)	Entalpia (BTU/lb)	Entropia (BTU/lb °F)
204.1	28.7	0.0857
212.0	30.4	0.0897
246.0	36.9	0.1070

Los incrementos en entalpia y entropia, a medida que el azufre r**ó**m bico cambia a monoclinico son:

Temperatura (°F)	Incr. en entalpia (BTU/lb)	Incr. en entropia (BTU/lb °F)
204.1	4.8	0.130

EL ESTADO SOLIDO.

A temperaturas normales el azufre es un sólido amarillo, pero se vuelve más claro a medida que la temperatura se baja. A la temperatura del aire líquido es casi blanco.

Se han encontrado un gran número de formas cristalinas y amorfas, que difieren en solubilidad en disulfuro de carbono y otros disolventes.

El azufre cristaliza al menos en dos sistemas diferentes, el r**ó**m bico y el monoclinico. El azufre r**ó**m bico o S α es la forma estable a tempe raturas inferiores de 203.9°F. Los cristales r**ó**m bicos son amarillos y trans parentes.

El azufre monoclinico o S β es la forma estable entre los 203.9°F y el punto de fusión de 246.1°F. El azufre monoclinico es similar al r**ó**m bico en color y transparencia, pero los cristales generalmente son largas agu jas.

A temperaturas normales, todas las formas amorfas son solubles en disulfuro de carbono. Sin embargo, si la solución se enfría abajo de -111°F

una parte del azufre se vuelve insoluble y se separa. La porción insoluble se denomina S_{λ} y la porción que permanece en solución se denomina S_{π} . Como regla general, el S_{λ} constituye la mayor proporción del azufre, pero la proporción exacta entre ambos depende de la temperatura de formación. La máxima proporción de S_{π} se encuentra en azufre que ha sido rápidamente enfriado de su estado de fusión a 320°F. El S_{π} sólido cambia rápidamente a azufre amorfo, S_{μ} , que a su vez cambia a S_{λ} .

Generalmente el azufre amorfo es una variedad metaestable, insoluble en disulfuro de carbono. Se puede producir enfriando rápidamente azufre fundido muy caliente, o vapor de azufre a temperatura normal, y separando entonces las variedades soluble por extracción con disulfuro de carbono. El residuo insoluble es el S_{μ} . Este cambia espontáneamente a cristales rómicos o monoclinicos, -que son las variedades estables mientras se mantenga constante la temperatura-, en una proporción que depende de la temperatura. A temperaturas normales la transición a rómico requiere años, pero a 220°F el cambio a monoclinico se lleva a cabo en el transcurso de una hora.

Es entonces evidente que existen al menos tres alótropos del azufre, S_{μ} , S_{π} y S_{λ} , los cuales muestran diferentes solubilidades en disulfuro de carbono. El S_{λ} es el único alótropo estable sólido y es el que se encuentra en mayor proporción en el azufre comercial ordinario. Los azufre rómico y monoclinico generalmente se consideran compuestos por S_{λ} .

El azufre monoclinico que contiene solo S_{λ} funde a 246.1°F. Si la fusión se sostiene a esta temperatura, parte del S_{λ} líquido cambia gradualmente a S_{π} hasta una concentración de equilibrio de 2.8% del último. El S_{π} tiene un punto de fusión más bajo que el S_{λ} y consecuentemente el punto de fusión de la mezcla es de 238.1°F. Esta es la temperatura de equilibrio permanente entre el sólido y el líquido, y el azufre que ha estado en estado líquido durante un tiempo apreciable, no solidificará arriba de esta temperatura.

Ya que el azufre rómico cambia solo lentamente a azufre monoclinico, aún cerca del punto de fusión, es posible fundirlo antes de que se haya formado una apreciable cantidad de azufre monoclinico. El azufre rómico que contiene solo S_{λ} funde a 235°F. En este caso también se forma cierta

cantidad de S_{π} en el líquido, para alcanzar una concentración de equilibrio con el S_{λ} , originando que el punto de fusión de la mezcla sea de 230.1°F.

El azufre tiene entonces tres diferentes puntos de fusión que dependen de la forma cristalina en el momento de fundirlos y de su temperatura de formación.

EL ESTADO LIQUIDO.

El azufre sufre cambios peculiares a medida que se aumenta la temperatura desde su punto de fusión hasta su punto de ebullición.

A la temperatura de fusión, es un líquido amarillo, transparente y móvil, que se oscurece a medida que se calienta. A los 320°F se vuelve de color café y es muy viscoso. Si la temperatura continúa aumentándose, su color no varía, pero lentamente vuelve a ser un líquido móvil.

Los cambios en el azufre líquido se pueden explicar en términos de sus estructuras. A bajas temperaturas el líquido está formado por anillos plegados de S_8 . Al calentarse, las vibraciones entre las moléculas alcanzan un nivel crítico, rompiéndose cerca de los 320°F y formándose largas cadenas que alcanzan una longitud máxima de 5.8×10^5 átomos a una temperatura de 398°F, a la cual la viscosidad es máxima. Si se continúa aumentando la temperatura, disminuye la longitud de las cadenas y las moléculas se encuentran menos enredadas; el líquido se vuelve nuevamente móvil.

EL LIQUIDO SOBREENFRIADO.

Aún con impurezas el azufre líquido se sobreenfría fácilmente. Si el azufre fundido se enfría lentamente, permanecerá indefinidamente en estado líquido a 212°F según Fanelli. En cantidades de 5 ml o en cantidades menores, es ocasionalmente posible mantener el estado líquido a 122°F durante casi 20 minutos. Las gotas de 3 mm de diámetro o menores, pueden ser enfriadas a temperatura ambiente y permanecerán en estado líquido por semanas o años según su tamaño.

Si el azufre líquido que inicialmente se encuentra a una temperatura de aproximadamente 320°F se enfría rápidamente hasta la temperatura atmosférica, se obtiene una masa ahulada que contiene una considerable propor

ción de azufre μ sobreenfriado. Esta masa es ligeramente estable y resistirá gran cantidad de trabajo mecánico sin solidificar.

EL ESTADO DE VAPOR.

Se ha mostrado que el vapor de azufre es una mezcla de S_2 y S_1 a pesar de que este último aparece únicamente al alcanzarse temperaturas muy altas (2700°F). El equilibrio entre las diferentes especies se alcanza rápidamente en el estado de vapor.

DIAGRAMA DE FASES.

El diagrama de fases (figura No. 1) ilustra en forma cualitativa las relaciones que existen entre el azufre rómbico (S_R), monoclinico (S_M), líquido (S_L) y vapor (S_g), en función de la presión y temperatura. Si el diagrama se hiciera a escala no sería muy informativo ya que el rango de valores pertinentes es muy variado. Ha sido distorsionado a propósito para mostrar claramente la relación cualitativa.

El área marcada S_R es la región en la que el azufre rómbico es estable. La marcada S_M corresponde a la región en la que el azufre monoclinico es estable. El azufre líquido existe en el área marcada S_L y el azufre vapor en el área marcada S_g .

La línea AO es la curva vapor-presión del azufre rómbico. Si la temperatura se aumenta rápidamente es posible extender la curva vapor-presión del azufre rómbico en la región del monoclinico, a lo largo de la línea punteada Ob. Esto es posible ya que la transformación de rómbico a monoclinico requiere de un tiempo apreciable.

La línea OC es la curva de transición cristalina de rómbico a monoclinico. La línea BC es la curva del punto de fusión del azufre monoclinico. Si el azufre rómbico se calienta rápidamente es posible fundirlo sin que haya formación del monoclinico. Bajo estas condiciones, la línea punteada bc es la curva del punto de fusión del azufre rómbico. Nótese que el azufre rómbico funde a una temperatura menor que el monoclinico.

En el diagrama, la línea bc se extiende como una línea sólida D. La porción CD es la curva del punto de fusión del azufre rómbico en la re--

gión de presión más alta, en la cual el azufre monoclinico no es estable a ninguna temperatura.

La línea OB es la curva vapor-presión del azufre monoclinico. En un proceso de enfriamiento rápido, el azufre monoclinico puede existir temporalmente en la región del róm^bico. Entonces la línea punteada aO que es una extensión de la línea OB indica la presión del vapor metaestable del azufre monoclinico.

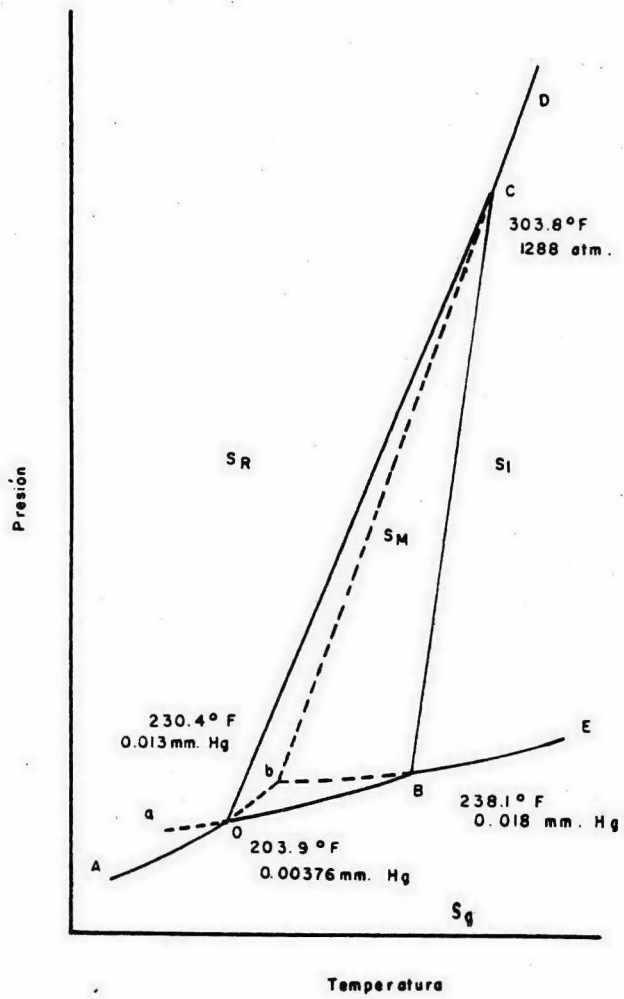
La línea BE es la curva del punto de ebullición del azufre líquido. Su extensión por abajo hacia el punto b, la línea bB, representa la curva del - punto de ebullición del azufre róm^bico líquido, una forma estrictamente meta--estable.

El punto O es el punto triple de equilibrio del róm^bico, monoclinico y vapor. El punto B es el punto triple de equilibrio del monoclinico, líquido y - vapor. El punto C es el punto triple de equilibrio del róm^bico, monoclinico y líquido. El punto b es el punto triple de equilibrio del róm^bico, líquido y vapor, a pesar de que este no es un punto de equilibrio en el sentido ordina--rio ya que representa una condición metaestable.

El diagrama muestra que el azufre monoclinico es estable bajo condiciones restringidas. Si la temperatura es muy baja, cambia a róm^bico; si es muy alta, se funde. Si la presión es muy baja, se evapora; si es muy alta, cambia a róm^bico.

FIGURA Nº 1

DIAGRAMA DE FASES DEL AZUFRE



-ESTRUCTURA ELECTRONICA.

La estructura electrónica del azufre es la siguiente: $[_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

Se aproxima a la configuración correspondiente al gas inerte que le sigue, y en consecuencia sus propiedades son puramente no metálicas.

Se denomina al azufre un elemento calcógeno o formador de minerales, ya que muchos metales se encuentran como sulfuros.

Para adquirir la configuración del gas inerte, al azufre le faltan dos electrones que debe ganar o enlazar. Se forman así los iones S^{2-} , con elementos poco electronegativos de preferencia.

Se forman también compuestos que poseen dos enlaces por un par - electrónico como: $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, H_2S , SCl_2 , y especies iónicas que contienen un enlace y una carga negativa, por ejemplo RS^- , o tres enlaces y una carga positiva, R_3S^+ .

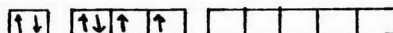
Cuando el azufre es el elemento menos electronegativo presenta un estado de oxidación de 2+. Se forman también compuestos con estado de oxidación 4+ y 6+, que pueden tener 4,5 ó 6 enlaces:

TABLA XX

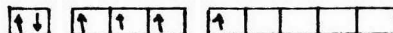
Valencia	# de enlaces	Ejemplo
II	2	Me_2S
	3	Me_3S^+
IV	2	SO_2
	3	SF_3^+ , SO_3^-
	4	SF_4
	5	SF_5^-
VI	3	SO_3 (g)
	4	SO_3 (s)
	5	SOF_4
	6	RSF_5

El azufre tiene orbitales d disponibles para enlaces, y es así como puede formar 4 ó 6 enlaces con electrones desapareados:

ESTADO BASAL:



ESTADOS EXCITADOS:



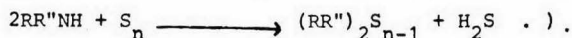
En el primer caso puede usar para unión dos enlaces híbridos sp^3 .
 En el segundo 4 enlaces híbridos sp^3d , en el tercero, 6 enlaces sp^3d^2 .

Los compuestos del azufre son típicamente tetravalentes.

REACCIONES.

El azufre es una sustancia moderadamente reactiva. Al ser calentada al aire, arde para dar SO_2 . Se combina directamente con los halógenos y numerosos metales y no metales. Es atacado por el ácido sulfúrico y el ácido nítrico concentrados y en caliente.

Se disuelve reaccionando con aminas como la piperidina, dando soluciones coloreadas que contienen N,N"-politiobisaminas, sustancias que poseen radicales libres. (Aproximadamente uno por cada diez átomos de azufre:



Numerosas reacciones del azufre son catalizadas por aminas; posiblemente intervienen en reacciones como la que antecede, capaz de destruir los enlaces S-S y originar radicales libres.

El azufre se disuelve en soluciones acuosas de sus aniones. Las reacciones con los aniones S^{2-} dan lugar a la formación de polianiones S_n^{2-} .

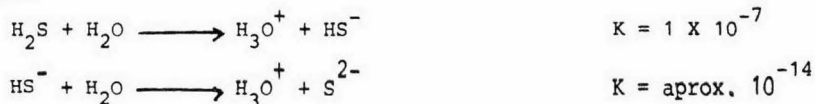
El azufre reacciona con numerosas moléculas orgánicas: los hidrocarburos saturados son deshidrogenados; con las olefinas reacciona dando lugar a la vulcanización (formación de puentes de azufre entre cadenas) del caucho natural y sintético.

Todas las reacciones del S_8 requieren que el ataque inicial abra el anillo para dar cadenas de azufre, o compuestos del azufre conteniendo cadenas.

COMPUESTOS DEL AZUFRE.

HIDRUROS.

Los hidruros son gases de olor nauseabundo y extremadamente venenosos. El sulfuro de hidrógeno se obtiene fácilmente por la acción de ácidos sobre calcónidos metálicos: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$. Se comportan como ácidos muy débiles en solución acuosa. Sus equilibrios de disociación en agua son:



Los hidruros superiores se denominan sulfanos. Son líquidos amarillos cuya viscosidad aumenta con la longitud de la cadena.

SULFUROS.

Únicamente los elementos más electropositivos como los metales alcalinos y alcalinotérreos forman sulfuros que son fundamentalmente iónicos. Estos son los únicos sulfuros solubles en agua.

La mayoría de los sulfuros metálicos no pueden describirse adecuadamente si se supone que son fundamentalmente iónicos. Generalmente se trata de fases no estequiométricas, más que de compuestos en el sentido clásico del concepto. También es común que sean polimórficos.

La mayoría de los no metales forman sulfuros. Por ejemplo, el disulfuro de silicio formado por cadenas infinitas de tetraedros de SiS_4 .

COMPUESTOS DE S Y N .

Entre los más importantes y mejor caracterizados están el S_4N_4 y algunos de sus derivados.

HALUROS.

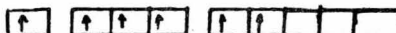
TABLA XXI

	F	Cl	Br	I
S	S_2F_2	S_2Cl_2	S_2Br_2	
	SF_4	SCl_2	SBr_4	
	SF_6	SCl_4		
	S_2F_{10}			

En estos compuestos el flúor alcanza su máxima valencia de seis. El SF_6 se forma por combinación directa. Es un gas incoloro y tiene estructura octaédrica con hibridación sp^3d^2 .

Estructura electrónica del azufre.

(Estado excitado)



Seis electrones desapareados pueden formar enlaces con seis átomos de flúor.

Es muy difícil preparar tetrafluoruros por combinación directa, aún con F_2 diluido, ya que cambian rápidamente a hexafluoruros. Se ha preparado el SF_4 que es gaseoso: $S + 4 CoF_3 \longrightarrow SF_4 + 4 CoF_2$. Es un agente fluorante altamente reactivo.

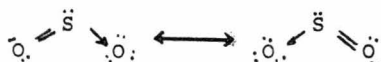
El azufre forma tetracloruros por reacción directa con cloro. El SCl_4 es un líquido inestable. El SCl_2 es el dihaluro mejor conocido. Se puede preparar saturando S_2Cl_2 con cloro.

OXIDOS.

Los principales óxidos del azufre son el S_2O , el SO_2 y el SO_3 .

El óxido inferior se puede producir al hacer pasar una descarga eléctrica por SO_2 ; existen también otros métodos.

El dióxido se obtiene por combustión del azufre en el aire, formando también pequeñas cantidades de SO_3 . También se puede obtener por calentamiento en el aire de numerosos sulfuros. El SO_2 es un gas que hierve a -10° . Es una molécula simétrica que forma un ángulo. La distancia S-O es corta e indica la existencia de enlaces múltiples. Tal vez existen enlaces $\pi p - \pi p$ como indican las estructuras de resonancia:



También deben existir enlaces $\pi p - \pi d$ debidos al traslape de orbitales ocupados πd del azufre. Se cree que el SO_2 sólido posee un retículo cristalino molecular.

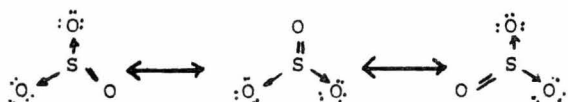
El SO_2 tiene muchas aplicaciones, siendo la más importante su uso en la fabricación de ácido sulfúrico. El SO_2 líquido es sumamente útil como disolvente y como reactivo para la preparación de ciertos oxihalogenuros metálicos, por ejemplo: $MoCl_5 + SO_2 (l) \longrightarrow MoOCl_3 (s) + SOCl_2$.

Como el SO_2 posee pares de electrones solitarios puede actuar como base de Lewis.

El trióxido de azufre se obtiene haciendo reaccionar bióxido de azufre con oxígeno; esta reacción es termodinámicamente muy favorable pero extremadamente lenta en la ausencia de catalizadores (esponja de platino, V_2O_5 , NO).

El trióxido de azufre reacciona vigorosamente con el agua para dar ácido sulfúrico. Comercialmente por razones prácticas se absorbe el trióxido de azufre en ácido sulfúrico concentrado para dar óleum que luego se diluye con agua. También se emplea el trióxido de azufre como tal para la preparación de aceites sulfonados y detergentes alquisulfonados. Es un agente oxidante muy poderoso.

En fase gaseosa la molécula posee una estructura planar triangular que puede ser considerada como un híbrido de resonancia con ligaduras π p- π d entre azufre y oxígeno:



con enlaces adicionales vía recubrimiento de orbitales π p ocupados del oxígeno, con orbitales π d vacantes del azufre, lo que explica el hecho de que el enlace S-O sea muy corto (1.43 \AA).

En vista de la afinidad que posee el azufre del trióxido de azufre por electrones libres, no debe sorprender que actúe como ácido de Lewis relativamente fuerte frente a bases que no se oxidan.

La estructura del trióxido de azufre sólido es muy compleja. Se conocen tres fases bien definidas, el α SO_3 , el β SO_3 y el γ SO_3 .

OXIACIDOS.

Algunos de los oxiácidos del azufre no se conocen como tales, sino que, como ocurre con los oxiácidos del fósforo, sólo se les conoce por sus aniones y sus sales.

Considerando similitudes estructurales se enumeran en cinco grupos:

- 1) Acido sulfoxílico.
- 2) Serie del ácido sulfuroso: sulfuroso, tiosulfuroso, pirosulfuroso, ditionioso.
- 3) Serie del ácido sulfúrico: sulfúrico, tiosulfúrico, pirosulfúrico.
- 4) Serie del ácido tiónico: ditiónico, politiónico.
- 5) Serie de los peroxiácidos: peroxisulfúrico, peroxidisulfúrico.

OXIHALOGENUROS Y HALOOXIACIDOS.

Los oxihalogenuros formados por el azufre son de tres tipos principales:

- a) Los halogenuros de tiónilo, SOX_2 .
- b) Los halogenuros de sulfurilo, SO_2X .
- c) Cierta número de oxicloruros y oxifluoruros complejos de azufre.

Los métodos de obtención del azufre están íntimamente ligados con los procesos de su beneficio, con la naturaleza del mineral y con su presentación geológica.

EXPLOTACION DE MINERAL VOLCANICO O DEPOSITO HIDRO-TERMAL.

Los procesos de extracción más usados son:

- a) Tajos a cielo abierto.
- b) Rebajes por el sistema de bancos.
- c) Raspado mecánico de las condensaciones en paredes.
- d) Provocación de la condensación de vapores.

El mineral es obtenido con todas sus impurezas, las cuales habrán de eliminarse por el proceso de beneficio.

EXPLOTACION DE DEPOSITOS SEDIMENTARIOS.

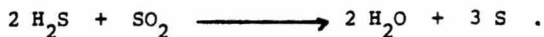
- a) Menado (Requiere beneficio).
- b) Domos salinos: proceso Frasch.

GAS COMBUSTIBLE.

Este sistema consta de dos pasos fundamentales:

I. Purificación del gas.

II. Recuperación del azufre:



BENEFICIO DEL AZUFRE.

a) Sistema Calcaroni.

b) Horno Gill.

c) Beneficio con vapor.

I. Horno de Thomas.

II. Aparato de Gritti.

III. Sistema Wyoming.

d) Sistema de flotación.

e) Extracción con disolvente.

REFINACION DEL AZUFRE.

a) Fusión.

b) Volatilización.

c) Condensación y separación de impurezas.

PROCESO FRASCH.

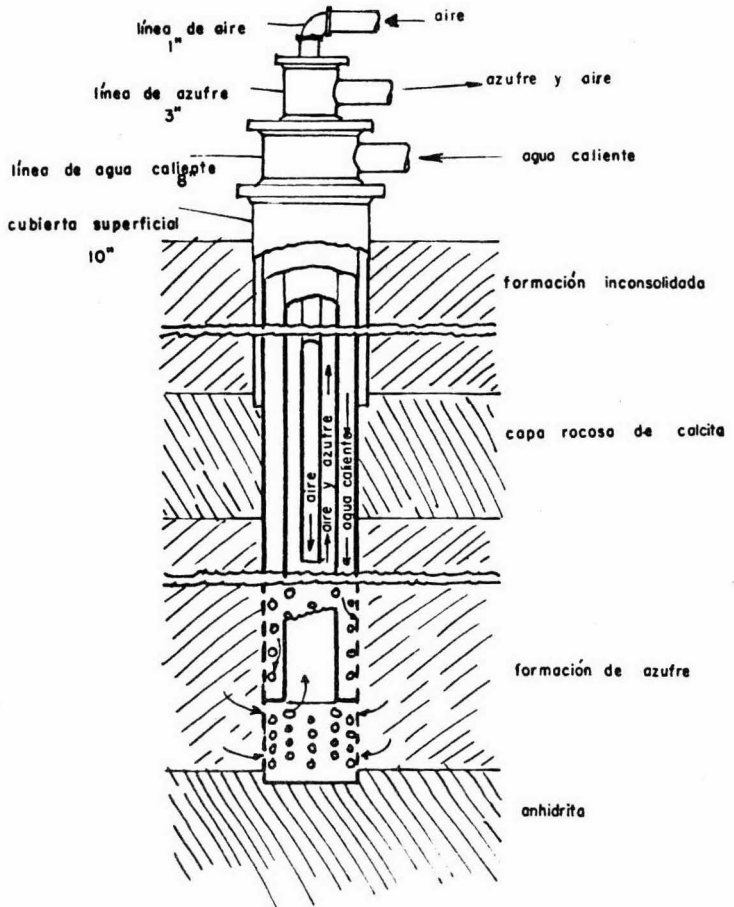
El terreno se perfora mediante tubos que conducen agua sobrecalentada a presión, hasta alcanzar el depósito que se encuentra a una profundidad media de 200 metros; el azufre funde y en esta forma es arrastrado a la superficie mediante aire comprimido.

La figura No. 3 muestra este proceso. Dentro del tubo de mayor diámetro, se encuentran otros tres tubos concéntricos, de aproximadamente 8", 3" y 1" de diámetro.

El tubo de 8 pulgadas se perfora de modo que pase a través de la capa en la que se encuentra el depósito de azufre. Entre los tubos de 3" y 8", se bombea hacia abajo agua sobrecalentada a 300-320°F, fluyendo el estra

FIGURA N° 3

PROCESO FRASCH



to azufroso. El azufre fundido se recolecta en el fondo del tubo de 8". El azufre se hace subir a la superficie por el tubo de 3", mediante aire comprimido que se manda por el tubo de 1". El agua se quita mediante pozos que se encuentran alrededor del área exterior de trabajo. La mezcla azufre-aire se descarga hacia fosas superficiales, de donde el azufre se bombea a arcones de madera en donde solidifica.

Estos bloques de azufre, que pueden contener varios miles de toneladas, se rompen posteriormente con explosivos y son embarcados. El azufre así producido es de una pureza de 99.5 a 99.8% , y se encuentra libre de arsénico y selenio; contiene pequeñas cantidades de material asfáltico y residuos incombustibles.

PROCESO CLAUS.

Aplicación: Conversión del sulfuro de hidrógeno a azufre de alta pureza.

Alimentación: Corrientes de sulfuro de hidrógeno gaseoso, provenientes de las operaciones de procesamiento y refinación del gas.

Producto: azufre elemental de alta pureza.

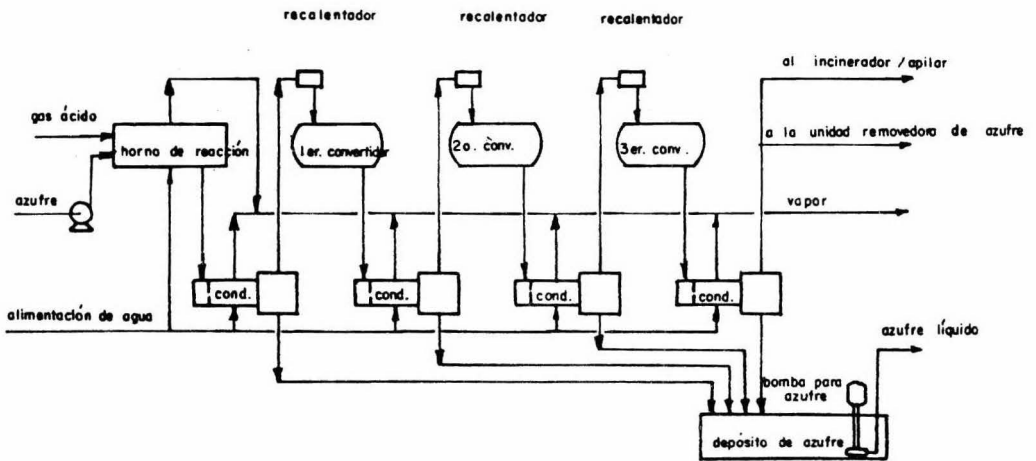
Descripción: El sulfuro de hidrógeno contenido en corrientes de gas ácido se alimenta a un horno de reacción, en donde se quema con suficiente aire para satisfacer la estequiometría de la reacción de Claus. Los gases de la reacción se enfrían en la sección generadora de corrientes del horno de reacción y en el primer condensador, en donde el azufre producido en el horno de reacción es separado. Después de precalentar, los gases entran al primer convertidor catalítico en donde se forma más azufre, el cual es condensado en el segundo condensador. Dependiendo de la concentración del sulfuro de hidrógeno en el gas ácido alimentado a la unidad, del número de procesos catalíticos y de la calidad del catalizador usado, se pueden obtener eficiencias de conversión hasta del 98%.

Con modificaciones adecuadas, el proceso es adecuado para el tratamiento de gases ácidos que contienen sulfuro de hidrógeno sobre un gran rango de concentraciones.

Además, el proceso se puede diseñar de tal manera que la presencia de impurezas tales como los hidrocarburos y amoníaco en la corriente de gas

FIGURA Nº 4

PROCESO CLAUS



ácido, no tenga efectos perniciosos en el comportamiento de la planta y la calidad del azufre producido.

Hay muchas unidades de operación que procesan corrientes de gas de refinería que contienen cantidades apreciables de amoníaco. Esta característica es de primordial importancia en vista de los requerimientos de control de contaminación, que necesitan evitar por completo el sulfhídrico de todas las corrientes de refinería gaseosas y líquidas, y convertirlo posteriormente a azufre elemental.

Bajo las condiciones que permanecen en el horno de reacción es inevitable la formación de algunos sulfuros de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂), si el gas ácido contiene CO₂ e hidrocarburos. A pesar de que las cantidades de sulfuros de carbonilo y disulfuro de carbono formadas son relativamente pequeñas, especialmente si el contenido de hidrocarburo del gas ácido es bajo, son significativas como contaminadores potenciales del aire.

Un catalizador especial puede ser usado en uno o varios de los convertidores catalíticos para hidrolizar el sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono a sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, y prevenir así que estos compuestos escapen a la atmósfera. El proceso modificado enfatiza la máxima conversión con el mayor grado de confianza y costos bajos. (Figura No. 4).

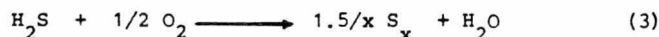
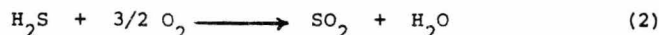
CLAUS MODIFICADO.

Aplicación: Conversión de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental.

Producto: azufre elemental de alta pureza.

Rendimiento: La recuperación de azufre varía con la concentración de sulfuro de hidrógeno del gas del proceso. Generalmente es de un 90% a 99%.

Descripción: El sulfuro de hidrógeno se oxida a azufre elemental añadiendo aire u oxígeno a la corriente del proceso. Las reacciones de conversión son las siguientes:



En una planta como la que se muestra en la figura No. 5, pueden procesarse gases con un contenido de sulfuro de hidrógeno de 50% a 100% en volumen.

El gas del proceso se alimenta a la cámara de combustión con un volumen de aire correspondiente a la adición de oxígeno de la ecuación (1), teniendo lugar una combustión parcial del gas. Las reacciones son esencialmente las de las ecuaciones (1) y (2) las que son exotérmicas, usándose el calor liberado para aumentar el contenido de vapor en un calentador doble y enfriándose entonces el gas a la temperatura apropiada para el primer estado de conversión. El azufre se obtiene en el calentador de acuerdo a la ecuación (1) y se pasa a un tanque colector. El sulfuro de hidrógeno que queda en el gas del proceso se convierte en azufre elemental en los reactores, por reacción con el dióxido de azufre (SO_2) formado en la cámara de combustión de acuerdo a la ecuación (3). Pueden ser necesarios uno o más reactores, dependiendo de la velocidad de reacción deseada. Cada reactor tiene un condensador instalado en la salida, para separar el azufre, mientras el vapor que se produce pasa a un colector.

Los cambiadores de calor se incorporan a la planta para economizar calor. Para asegurar la conversión del sulfuro de hidrógeno remanente en la corriente de gas de los reactores, el gas pasa finalmente a través de una unidad catalítica después de la conversión.

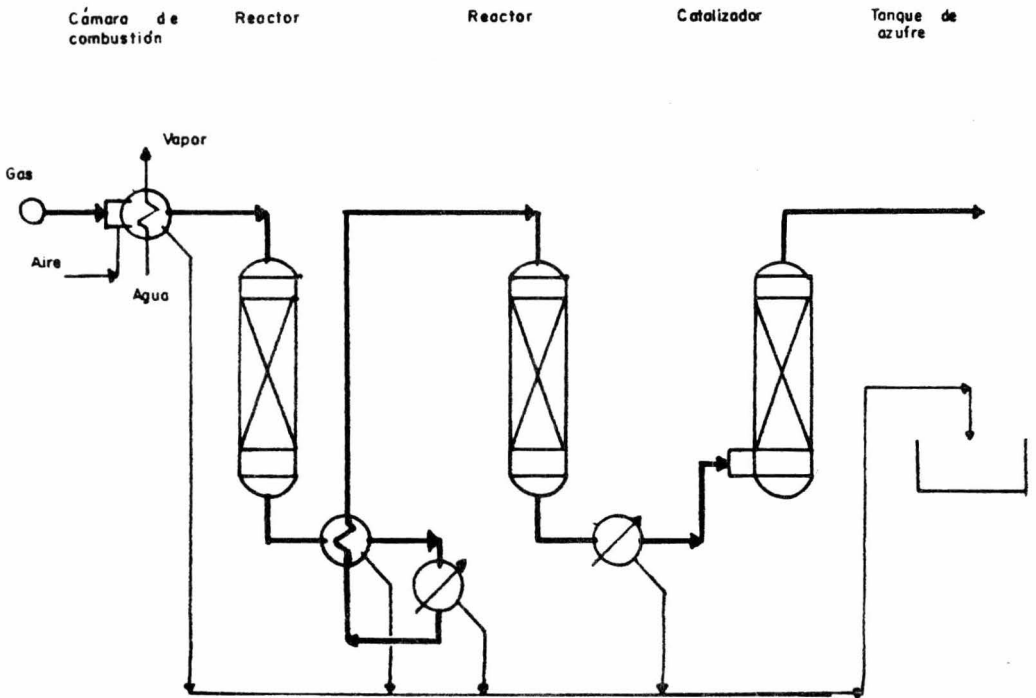
En una planta similar, se pueden procesar por recuperación, gases ácidos que contienen de 20% a 50% en volumen de sulfuro de hidrógeno. La única diferencia, es el método de combustión que requiere que un tercio del gas ácido se oxide en la cámara de combustión, con la cantidad de aire total necesaria para la formación de azufre, de acuerdo con la ecuación (1). Una vez que sale del calentador, el gas de combustión se combina con las otras dos terceras partes del gas ácido, y esta mezcla se alimenta al primer reactor de Claus.

Cuando el contenido de sulfuro de hidrógeno es ya menor que 5% en volumen de sulfhídrico, el proceso es el mismo que para los gases ácidos - que contienen de 20% a 50%, excepto que se añade aire enriquecido con oxígeno a la corriente de proceso para oxidación.

Si no hay oxígeno disponible para la oxidación del sulfuro de hidrógeno en gases ácidos con menos de 20% en volumen de sulfhídrico, la conversión toma lugar con el aire directamente en el reactor del Claus, en presencia de un catalizador de alúmina. Si se requiere, el sulfhídrico y el dióxido de azufre que contienen gases de cola, se pueden tratar por uno de los métodos siguientes: Conversión catalítica por disolventes a azufre elemental, obteniendo así una recuperación total de azufre del 99.5% en volumen; o proceso de absorción, en casos en que el dióxido de azufre residual sea de una concentración menor de 0.1% en volumen. El gas enriquecido se alimenta a la unidad de Claus obteniendo así una recuperación total de azufre hasta de un 99.5% en volumen.

FIGURA N° 5

PROCESO CLAUS MODIFICADO .



→ El azufre es un elemento que se encuentra ampliamente distribuido en la Tierra: litósfera, hidrósfera y atmósfera, como azufre elemental y en compuestos orgánicos e inorgánicos. De los 704 minerales más comunes, 62 son sulfuros y 45 sulfatos. Así se tiene: piritá (FeS_2), calcocita (Cu_2S), calcopirita (CuFeS_2), barita (Cu_5FeS_4), galena (PbS), cal ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4), etc.. Por la diversidad y amplitud de sus usos, constituye una de las materias primas más importantes de la Industria Química, lo que determina que sea considerado como uno de los factores que indican la actividad económica de una nación.

El azufre ha sido conocido y usado desde la antigüedad. El hombre prehistórico lo usó para colorear los dibujos de sus cavernas; lo ingirió como un tónico para purificar su sangre, siendo ésta su primera aplicación farmacéutica. Los sacerdotes egipcios emplearon la flama azul-verde del azufre como parte de sus rituales de sacrificio.

→ Hacia el año 1600 A.C. los egipcios desarrollaron aplicaciones más prácticas, cuando descubrieron que el dióxido de azufre constituía un efectivo blanqueador del lino y algodón.

En el año 500 A.C. empezaron a conocerse algunos de los usos contemporáneos del azufre. Los chinos inventaron la pólvora, con azufre como ingrediente básico. Durante la Edad Media los alquimistas creyeron que el azufre era el elemento mágico que convertiría los metales en oro, y en vano lo intentaron.

Fué en el Siglo XVIII cuando el azufre empezó a ser realmente importante por sus usos en la agricultura e industria. En este siglo, se desarrolla un proceso comercial para la fabricación de ácido sulfúrico a partir de azufre, hecho importante, ya que pocos productos químicos son más usados que él. Desde entonces, los crecientes usos del ácido sulfúrico han asegurado -- una mayor demanda de azufre, que ha alcanzado su cima en este siglo.

El azufre parece ser uno de los pocos recursos naturales no renovables que no escasearán por un largo periodo, ya que cuando se agoten las reservas de azufre nativo, todavía podrá extraerse de los sulfuros y de los sulfatos, así como del dióxido de azufre, que se obtiene como subproducto en algunos procesos y que se libera al aire contaminando la atmósfera.

➔ USOS ACTUALES DEL AZUFRE.

Las aplicaciones del azufre están tan extendidas, que la cantidad usada de él es una de las medidas del progreso industrial de una nación, pero a menos que se tenga alguna interrelación con productos químicos, cualquier persona creería que nunca ha visto o tocado azufre, a pesar de que ayuda en la producción de casi todo lo que comemos, vestimos o usamos.

➔ La mayor parte del azufre se consume como ácido sulfúrico. El resto se usa como azufre elemental o formando diferentes compuestos. Entre otros se tienen los siguientes usos actuales del azufre:

⌘ AGRICULTURA.

El azufre tiene su uso más importante en la fabricación de fertilizantes. El ácido sulfúrico se usa para convertir rocas de fosfato en superfosfatos o ácido fosfórico. Además el azufre mismo es un importante nutriente de las plantas.

Las plantas obtienen el azufre que necesitan de diversas fuentes:

de las reservas de azufre del suelo, del aire, de las lluvias y de los fertilizantes. Al lograrse cosechas más abundantes, este azufre se ha ido agotando del suelo, originando cosechas deficientes en azufre, lo que se refleja en cosechas pobres en calidad y consistencia. Como está en manos del hombre el control de fertilizantes que se ha de suministrar al suelo, es posible suministrarle el azufre necesario en forma de fertilizantes azufrados.

→ El azufre favorece también la producción de alimentos como materia prima en la producción de muchos plaguicidas, insecticidas y otros productos químicos auxiliares de la agricultura.

→ FABRICACION DE PAPEL.

Diversos compuestos que contienen azufre se usan para disolver la lignina de la pulpa de madera y para blanquearla, mejorando así la calidad del papel. Dos importantes métodos de preparación de la pulpa, en la fabricación del papel se denominan: proceso de pulpa al sulfato, en el que se emplean entre otros agentes, sulfuro de sodio y sulfato de sodio; y proceso de pulpa al sulfito, en el que se usan bisulfito de sodio y ácido sulfuroso.

→ FIBRAS.

El rayón o seda artificial, se obtiene tratando la álcali celulosa con disulfuro de carbono. El procesamiento del nylon-6, de las modernas fibras acrílicas y de poliéster, también requieren de compuestos derivados del azufre.

→ PIGMENTOS.

Para la fabricación de una tonelada de dióxido de titanio, que es el pigmento más usado en pinturas modernas para casas y acabados industriales, es necesario emplear una tonelada de azufre. Los colorantes azufrados se usan en el teñido del algodón, lana, seda, piel y papel. Se preparan por acción del azufre o polisulfuro de sodio sobre una gran cantidad de compuestos orgánicos, por ejemplo hidroxilo, amino o nitroderivados.

PRODUCTOS QUÍMICOS.

El azufre y el ácido sulfúrico se encuentran entre las herramientas más baratas y versátiles en los procesos químicos. Se usan en la fabricación de detergentes, películas, tintes, plásticos, alcoholes y muchos otros productos de gran volumen de producción.

VULCANIZACION.

El hule natural tiene el inconveniente de volverse quebradizo con el frío, y blando y pegajoso con el calor; este problema se resuelve mediante la vulcanización. Este proceso es aplicable al hule natural y también al sintético.

REFINACION DEL PETROLEO.

La industria del petróleo, además de consumir mucho ácido sulfúrico, emplea azufre elemental y derivados azufrados en diversos procesos, como la refinación de gasolina de alto octano, kerosina y aceites lubricantes.

PROCESOS FARMACEUTICOS.

Las sulfas son de gran ayuda en la Medicina, en contra de enfermedades como la pulmonía, tuberculosis, muchas enfermedades de la niñez; pomadas antisépticas, fungicidas, etc.

METALURGIA.

El ácido sulfúrico se usa para la obtención de aceros, en procesos de limpieza y reparación de superficies, en la recuperación de cobre, níquel, cobalto, aluminio y litio. En la obtención de magnesio a partir de agua de mar, se emplea para regular el pH.

La figura No. 6, muestra los usos que tiene el azufre como ácido sulfúrico y como azufre elemental u otros derivados, dentro de la industria química.

La mayor parte del azufre se convierte en ácido sulfúrico.
 El resto se usa en su forma elemental o como compuestos químicos. Aunque el azufre es esencial en casi todos los segmentos de la economía, se usa generalmente como agente de procesamiento y rara vez aparece en el producto terminado.

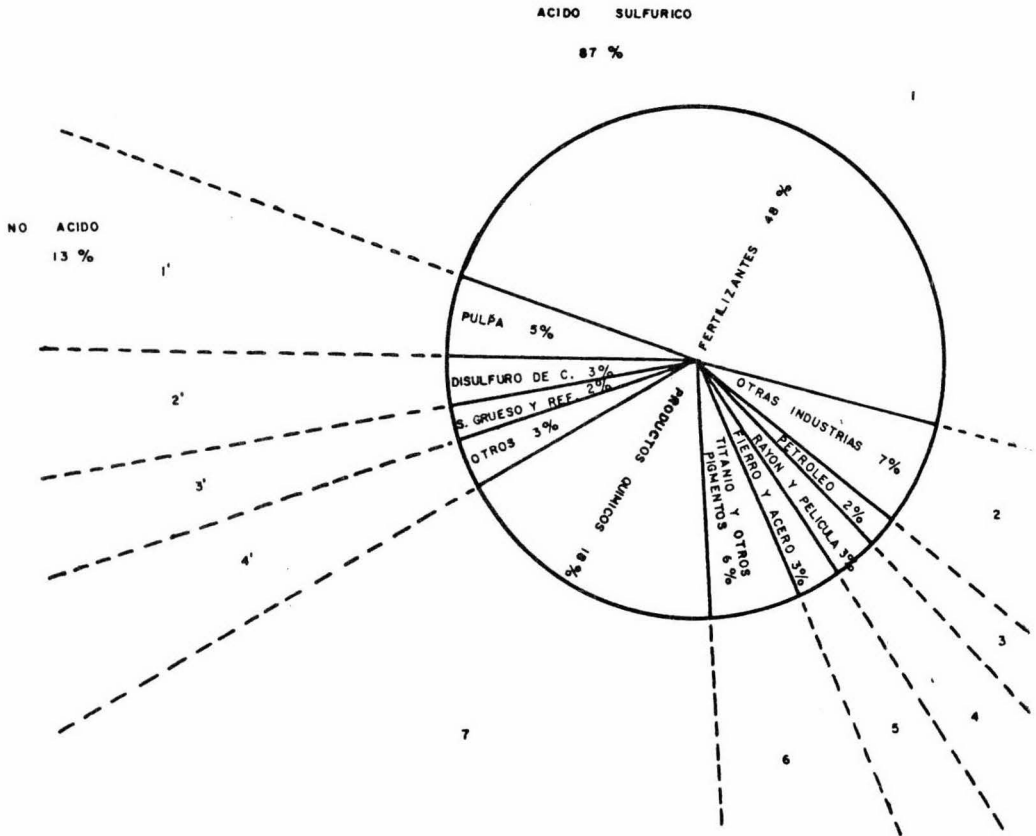


FIGURA Nº 6

FIGURA No. 6

USOS DEL AZUFRE

1. FERTILIZANTES: Superfosfatos. Fosfatos de amonio. Sulfato de amonio. Fertilizantes mixtos.
2. OTRAS INDUSTRIAS: Explosivos. Metales no ferrosos. Hule sintético. Baterías de almacenaje. Acabados textiles.
3. PETROLEO: Gasolina de aviación. Lubricantes. Otros productos de refinería.
4. RAYON Y PELICULA: Cuerdas para llantas. Textiles viscosos. Textiles de acetato. Telas grabadas. Celofán. Película fotográfica.
5. FIERRO Y ACERO: Autos. Productos galvanizados. Estaños y productos de hoja de lata.
6. TITANIO Y OTROS PIGMENTOS: Tintas para impresión. Papel. Linóleo y telas revestidas. Pinturas y esmaltes.
7. PRODUCTOS QUIMICOS: Detergentes sintéticos. Aditivos de comida. Gasolinas antidetonantes. Resinas sintéticas. Revestimientos protectores. Tintes. Catalizadores de petróleo. Reducción del aluminio. Tratamiento de aguas. Productos farmacéuticos. Insecticidas. Anticongelantes.
- 1'. PULPA: Revistas y papeles para impresión. Papeles finos y de escritura. Papel para bolsas y para envoltura. Papel para servilletas y papel sanitario. Papel absorbente. Cajas y envolturas. Papel periódico. Pulpa para películas y rayón.
- 2'. DISULFURO DE CARBONO: Rayón. Celofán. Tetracloruro de carbono. Productos químicos para el procesamiento del hule.
- 3'. AZUFRE EN GRANO Y REFINADO: Insecticidas. Fungicidas. Vulcanización.
- 4'. OTROS: Aceros especiales. Blanqueadores. Procesamiento de pieles. Fotografía. Extracción de soya. Tintes. Productos químicos para guerra.

USOS POTENCIALES DEL AZUFRE.

El futuro económico del azufre está basado en la expansión de usos sustanciales del azufre elemental y en el desarrollo de otros nuevos.

Un área con potencial apreciable depende del uso de las propiedades mecánicas y estabilidad química únicas del azufre. Puede emplearse como componente estructural de materiales de construcción; como adhesivo, reemplazando los morteros de construcción; como espumas de azufre para pavimentos y supercarreteras; y para impregnar bloques de ceniza y tejas de cerámica.

Para lograr el desarrollo de nuevos usos para el azufre, es necesaria una investigación en las siguientes áreas:

- Química del azufre líquido y reacciones con compuestos orgánicos e inorgánicos.
- Modificaciones químicas del azufre líquido para plastificación y estabilización de formas poliméricas por métodos económicos.
- Mecanismos contra incendios en materiales que contengan azufre.
- Velocidad de oxidación del azufre e influencia de radiaciones - U.V.
- Velocidad de oxidación del azufre por bacterias del suelo y minimización de la misma.
- Copolimerización del azufre con productos orgánicos baratos como el etileno..
- Control de toxicidad sobre la salud del personal que maneja nuevas composiciones de azufre desarrolladas para uso industrial.
- Aislamiento térmico para utilizar la alta resistividad del azufre.

La industria química representa una de las fuerzas más importantes de la economía contemporánea, por la magnitud de las empresas que a ella se dedican, por la diversidad de productos y materias primas que lanza al mercado, por la multitud de industrias de transformación que conlleva y por la - permanente carrera de invención y renovación de métodos y procesos que continuamente desarrolla.

La gran variedad de usos que tiene el azufre dentro de la industria química mexicana la muestra la tabla XXII en la cual se presenta además la diversidad enorme de empresas que están directamente relacionadas con su producción y usos.

TABLA XXIII

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
Aceites sulfonados.	Curtiduría, textiles.	Ciba-Geigy Mexicana, S.A. de C.V. Eli Cami y Cía., S.A. Ingsam, S.A. Neoquimm, S.A. Promotecnia, S.A. Química Central de México, S.A. Química Henkel, S.A. Salem Oil & Grease, de México, S.A. Wyn de México, Productos Químicos, S.A.
Aceites vegetales vulcanizados.	Facticios.	Micro, S.A.
Acido clorosulfónico. (Clorhidrina sulfúrica).	En síntesis orgánicas, especialmente de sacarina. Elaboración de productos de belleza, detergentes finos, drogas sintéticas, etc..	Industrias Químicas de México, S.A. (Zacapu, Mich.)
Acido dodecil bencensulfónico.	Industria jabonera; intermedio en la fabricación de agentes tensoactivos.	Industrias Químicas de México, S.A. Química Retzloff Interamericana, S.A.
Acido fenolsulfónico.	Rolado de láminas de fierro.	Productos Químicos Monclova, S.A.
Acido sulfanílico. (Ac. p-aminobencensulfónico, ác. p-anilinsulfónico).	Colorantes, síntesis orgánicas, productos farmacéuticos.	Pigmentos y Oxidos, S.A. Promotora Técnica Industrial, S.A. Química Tlaloc, S.A.
Acido sulfúrico.	Fertilizantes, productos químicos, fierro y acero, petróleo, pinturas y pigmentos, etc..	Alkamex, S.A. Asarco Mexicana, S.A. Azufrera Panamericana, S.A. de C.V. Celulosa y Derivados, S.A..

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
		Comisión de Fomento Minero. Fábrica Nacional de Explosivos. Fertilizantes Fosfatados Mexicanos, S.A. Guanos y Fertilizantes de México, S. A. Industrias Peñoles, S.A. Industrias Químicas de México, S.A. Industrias Resistol, S.A. Magnesio, S.A. Mexicana de Zinc, S.A. Pigmentos y Productos Químicos, S.A.de C.V. Soller, S.A. Zincamex, S.A.
Acido toluensulfónico.	Elaboración de esencias y saborizantes.	Haarmann & Reimer de México, S.A. Pigmentos y Oxidos, S.A.
Acidos amino-naftol-sulfónicos.	Colorantes.	Promotora Técnica Industrial, S.A.
Alcoholes grasos sulfonados.	Especialidades para las industrias textil y de cosméticos.	Industrias Químicas de México, S.A. Ingsam, S.A. Promotecnia, S.A. Química Retzloff Interamericana, S.A.
Anhídrido sulfúrico. (Trióxido de azufre).	Sulfonación de compuestos orgánicos.	Industrias Químicas de México, S.A.
Anhídrido sulfuroso. (Dióxido de azufre, bióxido de azufre).	Blanqueador de aceites; conservador de la cerveza; industrias de la celulosa y el papel; curtiduría.	Celulosa y Derivados, S.A. Halocarburos, S.A.
Azufre. (Producción petroquímica).		Petróleos Mexicanos.

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
Bisulfato de sodio.	Fundente para descomponer minerales; sustituto del ácido sulfúrico en teñido; desinfectante; manufactura de colorantes.	Industria Química Olmeca, S.A. J.T.Baker, S.A. de C.V. Productos Químicos Monterrey, S.A. Sales Industriales de México, S.A.
Bisulfito de sodio.	Industrias textil y del papel.	Guanos y Fertilizantes de México, S.A. Quimobásicos, S.A.
Bisulfuro de amonio.	Industria textil, fotografía (reveladores), coloración de bronce y latones.	Quimobásicos, S.A.
Bisulfuro de carbono. (Sulfuro de carbono).	Fabricación de rayón, viscosa, celofán y tetracloruro de carbono. La mezcla de 80% de CCl_4 con 20% de bisulfuro de carbono se emplea en la fumigación de granos almacenados. Solvente del azufre, aceites, ceras, resinas, hule. Componente de removedores de pintura y de agentes de flotación. Medicina veterinaria, etc..	Celulosa y Derivados, S.A. Industrias Químicas de México, S.A.
Dipirona sódica. (Sulfonato sódico del fenil dimetilpirazolón metilamino-metano).	Analgésico-antipirético.	Laboratorios Julián de México, S.A. Productos Químicos Finos, S.A. Sociedad Mexicana de Química Industrial, S.A.
Disulfuro de dibenzotiazilo. (Disulfuro de bencilo).	Antioxidante para hules. Aditivo para aceites de siliconas.	Química Orgánica de México, S.A.
Disulfuro de tetrametil tiuramio. (T.M.T.D.; Tiuram; Tiuramio. Disulfuro de bis (dimetil ditiocarb	Acelerantes de hules para impartir resistencia al calor; fungicida; insecticida; desinfectante	Cyanaquím, S.A. de C.V. Micro, S.A. Química Heterocíclica Mexicana, S.A.

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
Oleum.	Consumido principalmente por	Micro, S.A. Química Heterocíclica Mexicana, S.A. Celulosa y Derivados, S.A. Guanos y Fertilizantes, S.A. Industrias Químicas de México, S.A. Industrias Resistol, S.A. Pigmentos y Productos Químicos, S.A., de C.V. Soller, S.A.
Persulfato de amonio. (Peroxidisulfato de amonio).	En acabados textiles, para el descolado y descrudado simultáneo de tejidos de algodón. En tratamientos para obtener lanas inencogibles. Para plásticos, como iniciador de polimerización. Para electrónica, en el grabado de circuitos impresos.	Hexaquimia, S.A. J.T. Baker, S.A. de C.V. Productos Químicos Monterrey, S.A. Técnica Química, S.A.
Persulfato de potasio. (Peroxidisulfato de potasio).	Blanqueador de telas; jabones.	Hexaquimia, S.A. J.T. Baker, S.A. de C.V. Productos Químicos Monterrey, S.A.
Succinilsulfatiazol. (Acido 4'(2 tiazolilsulfanoil) succianílico).	Bactericida intestinal.	Productos Corzo, S.A. Syntorgan, S.A.
Sulfadiazina. (2-sulfanilamidopirimidina. Sulfapirimidina).	Bactericida.	Cía. Universal de Industrias, S.A. Laboratorios Julián de México, S.A.
Sulfametazina y sal sódica. (Sulfadimidina).	Bactericida.	Laboratorios Julián de México, S.A.

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
Sulfamerazina y sal sódica. (N1-(4-metil-2-pirimidil sulfanilamida).	Bactericida.	Laboratorios Julián de México, S.A.
Sulfanilamida. (p-aminobencensulfonamida).	Bactericida.	Interquím, S.A.
Sulfatiazol sódico. (sulfatiazol soluble).	Bactericida.	Cía. Universal de Industrias, S.A.
Sulfato de aluminio. (Materias primas: caolín, ác. sulfúrico).	Encolante en la fabricación de papel; mordente en tintorería y curtiduría; elaboración de pinturas; tratamiento de aguas; impermeabilización de lonas; cargas para extinguidores; industria petrolera.	Alkamex, S.A. Complex Química, S.A. Coquinsa, S.A. Cromatos de México, S.A. Especialidades Químicas Industriales, S.A. Guanos y Fertilizantes de México, S.A. Industrias Químicas de México, S.A. Química Industrial Orma, S.A.
Sulfato de aluminio puro.		J.T. Baker, S.A. de C.V. Productos Corzo, S.A. Productos Químicos Monterrey, S.A. Técnica Química, S.A.
Sulfato de amonio. (Materias primas: ácido sulfúrico y amoníaco)	Fertilizantes y mezclas de abonos complejos; fabricación de pilas.	Asarco Mexicana, S.A. Industrias Químicas de México, S.A. Guanos y Fertilizantes de México, S.S. Magnesio, S.A. Mexicana de Coque y Derivados, S.A. Univex, S.A.
Sulfato de amonio purificado.	Productos químico-farmacéuticos.	J.T. Baker, S.A. de C.V. Técnica Química, S.A.

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
Sulfato de bario precipitado. (Barita sintética, barita artificial, blanco fijo, espato pesado artificial).	Cargas para hule, fibras poliméricas, linóleo, resina, papel, tintas litográficas, esmaltes.	Alquimia Mexicana, S. de R.L. Quimil, S.A. Sales de Bario y Derivados, S.A.
Sulfato de cobre cristalizado. (Materias primas: ác. sulfúrico y óxido de cobre o cobre metálico).	Fungicida (mezclado con cal); cobrizado; manufactura de sales de cobre; tintas para imprenta; conservador de la madera; mordente textil; curtiduría; baterías eléctricas; flotación de minerales. - En forma anhidra se emplea como - deshidratante.	Pigmentos Metálicos, S.A. Química Industrial de Coahuila, S.A. Química Metalúrgica, S.A. Química Potosina, S.A. de C.V. Quimm, S.A. (Proyecto). Quinasa Química Industrial, S.A. Regio Química, S.A. Sulcona, S.A.
Sulfato de cobre tribásico monohidratado. (Materias primas: sulfato de cobre y amoníaco).	Fungicida agrícola.	Química Potosí, S.A. de C.V. Quimm, S.A. Quinasa Química Industrial, S.A. Sulcona, S.A.
Sulfato de cromo básico. (Sal de cromo).	Curtiente. Mordente en la industria textil. Cromado. Pigmento verde en la manufactura de barnices, pinturas, tintas, esmaltes - cerámicos.	Química Central de México, S.A.
Sulfato de estroncio.	Cerámica, pirotecnia.	Quimil, S.A.
Sulfato de estrona y potasio.		Syntex, S.A.
Sulfato de magnesio puro. (Sales amargas, sales de Epsom).	Industria farmacéutica y de cosméticos.	J.T. Baker, S.A. de C.V. Laboratorios del Norte, S.A. Productos Corzo, S.A. Productos Químicos Monterrey, S.A. Productos y Servicios Industriales, S.A. Syntorgan, S.A.

PRODUCTO

USOS

PRODUCTORES

		Técnica Química, S.A.
Sulfato de magnesio técnico.	Curtiduría, mordente textil, cerámica, fabricación de papel, industria del hule, tratamiento de aguas.	Guanos y Fertilizantes de México, S.A. Productos Químicos, S.A.
Sulfato de manganeso.	Secante en pinturas, lacas y barnices; intermediario en la fabricación de sales de manganeso; aditivo en la industria del papel. - En grado agrícola se usa en la elaboración de preparados y para la sanidad agrícola.	Industria Química Olmeca, S.A. J.T. Baker, S.A. de C.V. Productos Químicos Monterrey, S.A.
Sulfato de mercurio.	Productos farmacéuticos; manufactura del calomel y del sublimado corrosivo; extracción de oro y plata de piritas tostadas; baterías galvánicas.	J.T. Baker, S.A. de C.V.
Sulfato de níquel.	Niquelado, mordente, pinturas y barnices, cerámica.	J.T. Baker, S.A. de C.V. Electricidad y Química, S.A. de C.V. Metales y Sales no Ferrosas, S.A. Oxymex, S.A.
Sulfato de piperazina.	Productos farmacéuticos veterinarios.	Syntorgan, S.A.
Sulfato de plomo.	Acumuladores; pigmentos para pinturas.	Productos Electrolíticos, S. de R.L.
Sulfato de plomo básico, azul. (Plomo azul sublimado).	Componente de pinturas anticorrosivas; discos para embragues, <u>ba</u> latas de frenos; pinturas.	Complementos Químicos, S.A.

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
Sulfato de plomo tribásico.	Buen estabilizante al calor para productos opacos de cloruro de polivinilo; particularmente apropiado en aplicaciones eléctricas y para altas temperaturas. Se usa también en cerámica y en la manufactura de pinturas.	Industrias M & T de México, S.A.
Sulfato de sodio anhidro. (Sulfato de sodio calcinado).	Fabricación de papel kraft, car tones y vidrio; en el vidrio soluble, sales de sodio, vidrios cerámicos, procesamiento de fibras textiles; colorantes y jabones; curtiduría; productos -- químico-farmacéuticos; detergentes; acondicionamiento de aguas, en perforación de pozos petroleros.	Celanese Mexicana, S.A. Celulosa y Derivados, S.A. Coyoacán Química, S.A. Cromatos de México, S.A. Industrias Peñoles, S.A. Quinasa Química Industrial, S.A. Química Central de México, S.A. Química del Rey, S.A. Regio Química, S.A. Sales Industriales de México, S.A. Sulfato de Viesca, S.A.
Sulfato de sodio purificado.	Catátrico, diurético.	Cía. Industrial Neumann, S.A. Coyoacán Química, S.A. J.T. Baker, S.A. de C.V. Laboratorios del Norte, S.A. Productos Químicos Monterrey, S.A. Productos y Servicios Industriales, S.A. Syntorgan, S.A. Técnica Química, S.A.
Sulfato de zinc. (Vitriolo blanco, vitriolo de zinc).	Mordente. Conservador de pieles y maderas. Blanqueador del papel. Clarificación de pegamentos. Galvanización electrolítica. Reactivo en química analítica.	Industria Química Olmeca, S.A. Metales y Sales no Ferrosos, S.A. Quinasa Química Industrial, S.A. Sales Industriales de México, S.A. Zincamex, S.A. Zinc Nacional, S.A.

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
Sulfato de zinc purificado.	Astringente oftálmico.	J.T. Baker, S.A. de C.V. Productos Químicos Monterrey, S.A. Syntorgan, S.A. Técnica Química, S.A.
Sulfato férrico. (Sesquisulfato férrico).	Teñido, reactivo químico, fertilizantes, fabricación de alambre de fierro, purificación de aguas.	Complex Química, S.A.
Sulfato ferroso purificado.	Anemia por deficiencia de fierro.	Alquimia Mexicana, S. de R.L. Industria Química Olmea, S.A. J.T. Baker, S.A. de C.V. Productos Químicos Monterrey, S.A. Productos y Servicios Industriales, S.A. Signa, S.A. Syntorgan, S.A. Técnica Química, S.A.
Sulfato ferroso técnico. (Coperas verde).	Purificación de aguas. Tintas para escribir. Pigmentos. Medicina. Industria textil. Curtiduría. Fotografía. Desodorizante. Desinfectante.	Guanos y Fertilizantes de México, S.A.
Sulfhidrato de sodio en escamas. (Bisulfuro de sodio, hidrosulfuro de sodio, sulfuro ácido de <u>s</u> o <u>d</u> io).	Desulfuración del rayón, viscosa. Curtiduría'	Grupo Cydsa. J.T. Baker, S.A. de C.V.
Sulfito de sodio anhidro.	Reveladores fotográficos. Agente blanqueador de telas finas. Tratamiento de látices de hule. Fabricación de papeles y cartones. <u>M</u> anufactura de productos químicos orgánicos. Conservador de <u>a</u> limen <u>t</u> o.	Cromatos de México, S.A. Productos Químicos Monterrey, S.A. Quimobásicos, S.A. Sales Industriales de México, S.A.

PRODUCTO	USOS	PRODUCTORES
	tos. Reductor en la manufactura de colorantes. Plateado de espejos. Conservador de carnes y yemas de - huevo.	
Sulfofenato de calcio. (Sulfofenolato de calcio).	Antiséptico intestinal en usos veterinarios.	Syntorgan, S.A.
Sulfofenato de sodio. (Sulfocarbolato de sodio).	En ciertos casos, como antiséptico intestinal.	Syntorgan, S.A. Técnica Química, S.A.
Sulfofenato de zinc.	Formulación de insecticidas. En - ciertos casos como antiséptico y astringente.	Syntorgan, S.A. Técnica Química, S.A.
Sulfoxilato de zinc.	Removedor en teñido.	General Products, Co., S.A.
Sulfuro de bario.	Depilatorio. Pinturas luminosas. Vulcanización. Producción de ácido sulfhídrico.	Sales de Bario y Derivados, S.A.
Sulfuro de sodio.	Depilante del cuero en la curtiduría. Elaboración de tintas y pigmentos. Mordente textil. Reactivo químico.	Guanos y Fertilizantes de México, S.A. Sales de Bario y Derivados, S.A.
Tetrasulfuro de depentametilén tiuramio.	Industria hulera.	Micro, S.A.
Tetrasulfuro de sodio.	Agente de flotación en minería. Insecticidas y fungicidas.	Eli Cami y Cía., S.A.
Toluen-sulfonamidas. (Toluen sulfaminas).	Plasticantes y resinas.	Hexaquimia, S.A.

PRODUCTO

USOS

PRODUCTORES

Tridecylbencen-sulfonato de sodio.	Detergentes, humectantes, emulsi- ficante para uso general (textil, doméstico).	Química Retzloff Interamericana, S.A.
------------------------------------	---	---------------------------------------

Un país como México, cuya población crece continuamente, con una industria en auge y en vísperas de mayor desarrollo, y con una agricultura que se moderniza, exige a la industria química materiales fundamentales y auxiliares, en cuantía, calidad y precio, que la mantengan en constante estímulo creador.

El dinamismo que marca la industria química obedece principalmente a dos razones:

a) Los productos químicos que tuvieron aplicaciones limitadas en un principio, han ido invadiendo progresivamente nuevos campos de utilización en la industria y en el consumo humano, dando lugar a que el sector químico haya experimentado crecimientos, desde el año de 1960, equivalentes al doble en relación al conjunto industrial.

b) Estrecha dependencia entre la investigación y el avance tecnológico. La industria química es un sector en donde los esfuerzos investigadores arrojan resultados particularmente brillantes, por la rapidez con que las innovaciones pueden ser asimiladas y aplicadas. En tal virtud, la producción química está asociada a una vertiginosa carrera tecnológica en donde nadie puede quedarse rezagado.

A su vez, la industria química provoca un gran desarrollo económico por las gigantescas cantidades de energía que devora, por los volúmenes de materiales que consume y por el trabajo que genera en las industrias de bienes de consumo.

Un gran problema que se presenta a la industria química en México, es el de sus ingentes necesidades de capital. Resulta indispensable disponer de medios de financiamiento en condiciones adecuadas, para poder llevar adelante los fuertes programas de inversión y financiamiento a medio y largo plazo. En este aspecto, es de gran importancia una política de gobierno orientada a estimular y hacer posibles estas exigencias, sin olvidar que no hay autofinanciamiento posible sin una política de precios adecuada.

En la tabla XXIV se dan los valores de las importaciones y exportaciones de azufre de los años de 1968 a 1973. Los valores de producción en los años 1950, 1955, 1960, 1965, y de 1968 a 1974.

TABLA XXIV

Año	Importaciones (ton)	Exportaciones (ton)
1968	427.753	1 416 452
1969	294.472	661 978
1970	249.225	1 158 315
1971	329.590	682 824
1972	5 091.382	479 406
1973	622.480	842 961

Año	Producción (ton)
1950	11 200
1955	521 301
1960	1 331 770
1965	1 585 273
1968	1 684 948
1969	1 716 171
1970	1 380 812
1971	1 178 454
1972	944 190
1973	1 608 245
1974	2 322 288

Los yacimientos de azufre en México se encuentran localizados en: Baja California Norte y Sur, Sonora, Chihuahua, Coahuila, Durango, Zacatecas, Tamaulipas, Guanajuato, Querétaro, Michoacán, Estado de México, Guerrero, Puebla, Veracruz, Chiapas y Tabasco.

Este producto se usa en la vulcanización del caucho, en la elaboración de fungicidas, plásticos, productos químicos, pigmentos, y principalmente en la producción de ácido sulfúrico que a su vez es usado en la fabricación de fertilizantes.

Los procesos utilizados para la extracción de azufre en México son: el proceso Frasch para la obtención de azufre al estado elemental y el proceso Claus para la recuperación de azufre de los gases amargos.

La información disponible acerca de la balanza comercial en el renglón del azufre, muestra que este elemento se exporta como materia prima y se importa como producto elaborado o semielaborado.

Ya que México posee grandes yacimientos de este elemento se propone una planeación racional de su explotación, para lo que es necesaria una -

investigación de nuestras reservas reales.

Espero que este trabajo sirva de incentivo para el establecimiento de programas de investigación y desarrollo de nuevos usos para el azu--fre, ya sea como material estructural, en la elaboración de nuevos plásti--cos, etc., y para el establecimiento de las industrias necesarias que sus--tituyan las importaciones en esta área.

- Addison W.E., *Structural Principles in Inorganic Compounds*, Longmans, Greens and Co. Ltd., Londres, 1965.
- Bignon M., *Recuperación del azufre en las refinerías*, *Producción Química Mexicana*, 10a. edición, B6-B8, Editorial Cosmos, México, - 1973.
- Brunni G., *Química Inorgánica*, 12a. edición, UTEHA, Barcelona, 1964.
- Canadian Sulphur from Sour Natural Gas*, *Mineral Bulletin MR 121*, *Mineral Resources Branch, Department of Energy, Mines and Resources*, Ottawa, 1972.
- Clynes S. et al, *A New Chemistry*, 312-28, *The English Universities Press Ltd*, Londres, 1971.
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables, *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana*, 1973, México D.F., 1974.
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables, *Directorio de Empresas Mineras no Metálicas, Productores, Principales Exportadores e Importadores*, Tomo II, México D.F., 1972.
- Consejo de Recursos Naturales no Renovables, *Los Recursos Minerales de México, No Metálicos*, 1968 a 1972, México D.F., 1969-1973.
- Cotton F.A., G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 547-85, *Editorial Limusa Wiley, S.A.*, México, 1969.

- Crowley J et al, Azufre, Notas sobre su importancia en el Desarrollo Económico de México, 79-92, México D.F., 1953.
- Durand J., Lucha contra la contaminación atmosférica provocada por el azufre, Producción Química Mexicana, 10a. edición, B18-B21, Editorial Cosmos, México, 1973.
- Etienne G., Pláticas sobre Petroquímica, Investigación Científica y Aplicada, México, 1967.
- Hydrocarbon Processing, Claus, 107, (Abril 1973).
- Hydrocarbon Processing, Modified Claus, 112, (Abril 1971).
- Hatch L.F., What makes sulphur unique? , Hydrocarbon Processing, 76-8, (Julio 1972).
- Hoel P.G., Estadística Elemental, 2a. edición, 245-52, Editorial Continental S.A., México, 1968.
- Lee J.D., Concise Inorganic Chemistry, 2a. edición, 126-64, Van Nostrand - Company Ltd., Londres, 1968.
- Platou J., Use sulphur in fertilizers, Hydrocarbon Processing, 76-8, (Julio 1972).
- Schaum D., Teoría y Problemas de Química General, McGraw-Hill Book Co. Inc., Nueva York, 1970.
- Secretaría del Patrimonio Nacional, Dirección General de Minas y Petróleo, Recopilación Estadística de la Producción Minera Mexicana. 1973.
- Sulphur, Ally of Agriculture and Industry, Freeport Sulphur Company, New Orleans, La., 1969.
- The Sulphur Data Book, Freeport Sulphur Cy., McGraw-Hill Book Company Inc., Nueva York, 1954.
- Tennant J., Mathematics for the Manager, 176-9, Thomas Nelson and Sons, Ltd., Gran Bretaña, 1971.
- Vroom A.H., Economics made simple, 101-4, W.H. Allen and Co. Ltd., Londres, 1973.