

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

MONOGRAFIA DE LA VARISCITA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A

CATALINA RAMIREZ SANCHEZ

México, D. F.

1977



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

LAB. Tesis 1977  
BO. \_\_\_\_\_  
ECHA. \_\_\_\_\_  
PROC. \_\_\_\_\_  
S. \_\_\_\_\_

335



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: Emilio Barragán Hernández.  
V O C A L: Alberto Obregón Pérez.  
SECRETARIO: Elvia Martínez Izaguirre.  
1er. SUPLENTE: Marta Rodríguez Pérez  
2do. SUPLENTE: Luz Margarita Guzmán Arellano.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Facultad de Ciencias Químicas.

SUSTENTANTE:

Catalina Ramírez Sánchez.

ASESOR DEL TEMA:

Ing. Alberto Obregón Pérez.

A MI ESPOSO:

Por haberme otorgado el mayor  
tesoro que tengo en el mundo.

Con todo mi corazón a mi hija  
Arely, quien es la razón de --  
existencia.

CON GRAN CARIÑO Y AGRADECIMIENTO A MI MADRE:

Por el esfuerzo y sacrificio realizado en el logro de mi -  
carrera.

CON GRAN CARIÑO A MIS HERMANOS:

Pepe y Rosita, Silvia, Amaly y Jorge. y  
a mi querida Tía Imelda.

A la memoria de mi querida nana, MARIA,  
que dedicó generosamente su vida a cuidar  
de todos nosotros.

Deseo expresar mi más sincero y profun-  
do agradecimiento al Ing. Alberto Obregón  
por haberme orientado tan amablemente -  
en la elaboración de ésta tesis.

A LAS INSTITUCIONES QUE ME FORMARON:

1. - Escuela Primaria: "Maestro Manuel Borja Soriano"
2. - Escuela Secundaria: "Adriana García Corral"
3. - Preparatoria N° 9: "Pedro de Alba."
4. - Facultad de Ciencias Químicas "U.N.A.M."

## CONTENIDO.

### I. - INTRODUCCION:

- a). - Objetivo.
- b). - La necesidad de fertilizantes.
- c). - Componentes de los fertilizantes comerciales.
- d). - Futuro de la variscita como fertilizante.

### II. - GENERALIDADES:

- a). - Definición.
- b). - Localización y algunas propiedades.
- c). - Origen.
- d). - Composición.
- e). - Propiedades Físicas y Químicas.

### III. - ANALISIS.

### IV. - PROCESOS PARA EL APROVECHAMIENTO DE LA VARISCITA.

### V. - PRUEBAS EXPERIMENTALES REALIZADAS POR M. K. V. PARA EL APROVECHAMIENTO DE LA VARISCITA:

- a). - De solubilización.
- b). - De precipitación del aluminio por hidrolisis.
- c). - De volatilización por tostación clorurante.

### VI. - USOS Y APLICACIONES INDUSTRIALES.

### VII. - CONCLUSIONES.

### VIII. - BIBLIOGRAFIA.

## I. - INTRODUCCION.

### a). - OBJETIVO.

El objetivo principal de ésta tesis es la recopilación de datos acerca de la variscita, mineral que se encuentra distribuido en numerosos depósitos y que tiene un futuro muy amplio en su principal aplicación como fertilizante.

Otro propósito también importante es que se despierte el interés por el estudio del aprovechamiento de éste mineral.

Aunque la principal aplicación de la variscita es su empleo como fertilizante, también puede encontrar diversas aplicaciones que se mencionarán -- posteriormente.

### b). - LA NECESIDAD DE LOS FERTILIZANTES.

Actualmente es muy conocida la lucha contra el hambre que existe en todo el mundo; en ésta lucha juegan un papel muy importante los fertilizantes, cuya necesidad aumenta día a día.

Un suelo virgen con vegetación silvestre puede satisfacer indefinidamente las necesidades de esa vegetación en sustancias nutritivas minerales. En éste sistema, la pérdida de alimentos es pequeña o nula, ya que la erosión es insignificante y la vegetación madura muere devolviendo sus elementos nutritivos al suelo. Una vez que se establece la agricultura sobre el suelo, desa parece el equilibrio nutritivo entre el suelo y la vegetación. Con el cultivo con tinuo, los suelos no pueden proporcionar las cantidades óptimas de los elemen tos minerales requeridos, y es evidente que para conseguir una agricultura - próspera son esenciales fuentes suplementarias de elementos nutritivos para las plantas. La tabla I muestra las cantidades de nitrógeno, ácido fosfórico y

TABLA I. NUTRIENTES CONTENIDOS EN PLANTAS CULTIVADAS.

Planta	Rendimiento por hectárea	Parte de la planta	N, Kg.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Total de nutrientes Kg/Ha
Algodón	560 Kg.	Fibra y Semilla	42.6	20.2	15.7	78.5
Tabaco	1681 Kg.	Hojas	61.6	11.2	89.7	162.5
Maíz	52 Hl	Granos	63.9	25.8	16.8	106.5
Trigo	26 Hl	Granos	39.2	17.9	10.1	67.2
Patata	261 Hl	Tubérculo	72.9	28.9	28.0	269.0
Remolacha						
Azucarera	33.6 ton.	Raíz	61.6	24.7	58.4	145.7
Tomates	22.4 ton.	Fruto	67.2	22.4	89.7	179.3
Melocotón	435 Hl	Fruto	33.6	16.8	61.6	112.0
Soja	21.8 Hl	Granos	123.3	39.2	44.8	207.3
Alfalfa	6.7 ton.	Planta	156.9	39.2	156.3	347.4
Lespedeza	6.7 ton.	Planta	145.7	33.6	78.5	257.8

potasa contenidas en algunas plantas cultivadas. (1).

Unida a la eliminación de elementos nutritivos por la cosecha de los -- suelos agrícolas, está la erosión del suelo, que, por su acción en arrebatarse la capa superior de tierra, contribuye también a agotar los recursos naturales de elementos minerales aprovechables para la vida de las plantas. Otro -- punto que hay que tener en cuenta al estudiar la necesidad de fertilizantes es -- la variación en la fertilidad de los suelos. En general, en los suelos más antiguos muy elevados de las regiones húmedas y boscosas se usan grandes cantidades de fertilizantes.

#### c). - COMPONENTES DE LOS FERTILIZANTES COMERCIALES.

Los fertilizantes actuales incluyen gran número de calidades ideadas -- para proveer proporciones de uno o todos los elementos nutritivos como son: -- nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, fierro, manganeso, cobre, zinc, boro y en algunos casos molibdeno.

Los elementos minerales obtenidos del subsuelo, aunque comprenden -- un porcentaje pequeño del peso de la planta, son esenciales para su existencia misma; sin ellos no habrá crecimiento, fotosíntesis ni vida.

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

El calcio, el magnesio y el azufre son elementos secundarios. Este es -- un agrupamiento arbitrario basado en el hecho de que, aunque las plantas los -- utilizan en cantidades considerables, no es probable que limiten el desarrollo vegetal en la mayoría de los suelos como los tres elementos principales ó ma-

yores.

El cobre, el manganeso, el fierro, el boro, el zinc y en algunos casos el molibdeno, forman el grupo de los elementos menores, oligoelementos o -- elementos indiciales.

Estas designaciones no son completamente satisfactorias, porque dejan la impresión de que éstos elementos no tienen mucha importancia en la nutrición vegetal.

Sin embargo, el grupo se ha llamado así por las cantidades muy pequeñas en que se encuentran en las plantas; pero en realidad, son tan necesarios como los elementos principales o los secundarios.

Las plantas toman del suelo otros cuatro elementos, pero aún no se ha demostrado que sean esenciales.

Estos elementos no considerados esenciales son: el sodio, el silicio, el cloro y el aluminio.

Se debe tener en cuenta que cada uno de los elementos nutritivos esenciales, obra en unión con todos los demás elementos, y que la carencia de uno o varios de ellos puede destruir todo el equilibrio de la nutrición mineral de la planta.

#### d). - FUTURO DE LA VARISCITA COMO FERTILIZANTE.

La industria de los fertilizantes es hoy en gran parte una industria química; en realidad, es la más importante de las que constituyen la industria pesada.

En los primeros tiempos de ésta industria, las mezclas fertilizantes -- consistían mayormente en sub-productos de las empacadoras de carnes, mate-

rias animales, harina de tortas de semillas oleaginosas, sangre seca, huesos, etc. Se utilizaban adicionalmente 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 gran rapidez.

En los primeros tiempos 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 sustancias nutritivas.

De 1880-1900, el nitrógeno orgánico era la forma más barata del nitrógeno, y el consumo de éstos materiales excedía al del nitrógeno de todas las demás procedencias.

Su contenido de nitrógeno era aproximadamente de 5-7%, mientras que las soluciones amoniacales de hoy tienen un 40% de nitrógeno.

El superfosfato contenía 12% de ácido fosfórico aprovechable, mientras que el superfosfato producido actualmente contiene de 18-20% de ácido fosfórico aprovechable, y el superfosfato triple contiene de 45-50%.

La demanda de fosfatos solubles para la agricultura, excede a la que se puede satisfacer por medio de huesos. La búsqueda de fosfatos que sean fuente de fósforo aprovechable tal como la variscita, se ha emprendido con gran entusiasmo; ya que los fosfatos minerales 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-

solubilizar al fósforo.

Casi todos los tratamientos empleados se basan en la formación de fosfato monocálcico,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  dihidratado (soluble en agua), y algo de fosfato dicálcico, (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.

Habiendo puntualizado que la variscita puede emplearse en un futuro próximo como fertilizante por ser una fuente muy rica de fosfatos, y teniendo en cuenta que además de ésta principal aplicación puede encontrar diversas aplicaciones también importantes en la industria, es evidente la importancia de éste tema monográfico cuya finalidad es abrir camino a la investigación sobre el aprovechamiento de la variscita, investigación que será de gran utilidad; ya que en nuestro país existen yacimientos muy notables de éste mineral, el cual explotado y aprovechado debidamente, podrá satisfacer en un futuro la necesidad de fertilizantes e impulsar las cosechas, favoreciendo en ésta forma la economía nacional.

Por otra parte, solamente el 14.1% de la superficie del territorio nacional son tierras cultivables, que han sido explotadas desde hace mucho tiempo, y en consecuencia se han agotado los nutrientes de éste suelo.

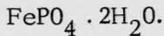
La producción de fertilizantes en nuestro país es insuficiente, ya que se importan cantidades considerables de fósforo y de potasio para satisfacer la necesidad actual de fertilizantes.

## II. - GENERALIDADES.

### a). - DEFINICION.

La variscita recibe su nombre de Variscia, antiguo nombre del Distrito de Voigtland en Alemania, donde el mineral fue encontrado por primera vez. (En Messbach, cerca de Plau en Saxon Voigtland).

La variscita es un fosfato de aluminio dihidratado de fórmula  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La variscita pertenece a la serie estrengita:



Las especies variscita y estrengita son aplicadas a materiales con aluminio-ferro y ferro-aluminio respectivamente.

La identidad de la variscita es un poco confusa, ya que existen minerales como la estrengita, la peganita y la lucinita, que son muy similares en su contenido a la variscita; tan sólo difieren ligeramente en su estructura.

Breithaupt (2) describe la peganita y en 1937 la variscita. Moschetti (1917) y Schaller (1925) han demostrado que la variscita y la peganita son idénticas. Según Schaller la variscita es isoestructural con la estrengita y según recientes investigaciones de Strunz y Strokay, pertenece el grupo isodomorfo y que incluye metavariscita, fosfosiderita, estrengita y otros minerales que contienen como base fosfato de aluminio, como son:

ambligonita	$\text{LiAl (FOH) PO}_4$
lazulita	$2\text{AlPO}_4 (\text{Fe. Mg}) (\text{OH})_2$
wavellita	$4\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{Al (OH)}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
goyazita	$\cdot\text{SrAl}_3 (\text{OH})_7\text{P}_2\text{O}_7$
plumbogumita	$\text{PbAl}_3 (\text{OH})_7\text{P}_2\text{O}_7$

fremontita	$(\text{NaLi}) \text{Al} (\text{OHF}) \text{PO}_4$
travistickita	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Al} (\text{OH})_3$
eggonita	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (probable)
meyersita	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
barrandita	$(\text{AlFe}) \text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
zefarivichita	$\text{Al} \text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
turquesa	$\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
bauxita	$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
sfaelita	$4\text{AlPO}_4 \cdot 6\text{Al}(\text{OH})_3$ etc.

b). - LOCALIZACION Y ALGUNAS PROPIEDADES.

Este mineral se encuentra distribuido en infinidad de lugares por todo el mundo.

Por varios años antes de la segunda guerra mundial, se habían encontrado depósitos considerables de fosfatos aluminicos; muchos años después se encontraron pequeñas cantidades del mineral en la Isla Redonda, una de las islas Leeward.

El depósito más grande que se ha encontrado está en Palo, cerca de Thiés en Senegal (4). También se encuentra en Saxon Voigtland (Alemania); en Montgomery County (Arkansas), en donde está asociado con cuarzo.

Se encuentra en masas nodulares en Toole County (Utah); en forma cris-talina en Lucin Utah, por lo que es conocida también como lucinita.

Se ha demostrado que la peganita de Striegis cerca de Freiberg Sajonia, al igual que la lucinita y la esferita son idénticas a la variscita.

La bolivarita que se encuentra cerca de Pontevedra en España, proba-

blemente es variscita.

Otros lugares en donde se ha encontrado variscita son:

Fairfield; Utha; Sapucaia, Brasil; en Java; en Trenice cerca de Zbiroh; en Drachenhöle cerca de Mixnitz (Styria); al Oeste de Chukotka (U.S.S. R.); en Hawthorn, Florida; en Checoeslovaquia; al Sureste de Bohemia; en Moncorvo, Portugal.

En nuestro país se han encontrado yacimientos de variscita principalmente en los estados de San Luis Potosí y Zacatecas.

Los yacimientos de variscita que han sido explorados aquí en México son los siguientes:

Yacimientos	Hectáreas
Cinco en Remudadero	500
veinticinco en la Herradura	1487
trece en las Narices	866
quince en los Cóconos	1417
siete en Zacatecas	609

En la Herradura y en las Narices se ejecutaron en años pasados obras suficientes para el cálculo de reservas minerales. En Remudadero, los trabajos realizados fueron más bien exploratorios. En los Cóconos se han encontrado dos afloramientos. En la mitad de los fundos o yacimientos no se han hecho trabajos exploratorios en detalle ni obras mineras.

La variscita de la Herradura se encuentra formando agregados microcristalinos de grano fino, del orden de 75 micras. Se halla en forma de nódulos cafés, de cierta dureza e intercalados con un material blanco parecido al coalín, en ocasiones de aspecto grumoso, o en forma de bandas silicificadas

de color café obscuro.

En el informe elaborado por Pantoja (5) se indica: "El depósito del mineral observado en la Herradura es de origen secundario o supergénico, formado por sustancias mineralizantes ricas en fosfatos que ascendieron a través de las fracturas, con posterior enriquecimientos de ciertas zonas debido al interperismo y a la acción de aguas percolantes de origen meteórico".

"Los valores con más alto contenido de pentóxido de fósforo (44%) se observaron de muestras tomadas de la superficie, lo que indica que los agentes actuales de interperismo han jugado un papel muy importante en la formación del depósito".

"Debido a las características y génesis del mineral de variscita no es probable que la mineralización comercial prosiga a más de cuarenta metros en el sentido horizontal o inclinado por debajo de la cubierta riolítica".

Pantoja calculó 330000 toneladas de reserva de éste mineral.

La variscita del depósito de Fairfield en Utah, se describe como un agregado de grano fino, masivo, verde, de forma nodular o como residuos nodulares reemplazados o brechados. Los colores varían de un verde esmeralda vivo a un verde clícharo, y se presenta en formas moteadas, encontrándose una pequeña cantidad de variscita dispersada como capas de polvo blanco en un mineral relacionado con la pseudowavelita.

La revista (6) dá a conocer un estudio muy interesante efectuado a minerales de  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  de varias localidades.

Estas muestras de variscita fueron estudiadas por rayos X y por análisis térmico diferencial (DTA).

El estudio nos indica que se establecieron tres tipos de trayectorias prin

cipales. El primer tipo pertenece a la variscita de Messbach y Langenstrieigis (Saxony), Zeleznik (Slovakia), Rehorov (Moravia), "utahlita" de Manhattan (Nevada), dos especímenes de "peganita" de Langenstrieigis, y "redonditas" de Ponikla y Listenec de Trenice (Bohemia), así como de la localidad original, la Isla Redonda en las Antillas.

El segundo tipo comprende las variscitas de las localidades en América de Lucin y Leweston (Utah) y Garland County (Arkansas), variscita barrandita de Trenice (Bohemia), y un espécimen de peganita de Langenstrieigis.

Los diagramas de rayos X de éstas especies difieren de aquellos de la variscita de Messbach.

El tercer tipo corresponde a clinovariscita de la localidad de Lucin. Dos especies denominadas variscita de Fairfield y de Box Elder County (Utah), dan trayectorias de éste tipo. Las curvas de DTA de los minerales de  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pueden dividirse en dos grupos, las variscitas del tipo de Messbach en un grupo, y la variscita de Lucin en otro.

Esto sugiere que ambos tipos de variscita representan dos estructuras cristalinas diferentes. La variscita del tipo de Messbach, no se ha encontrado como cristales individuales, y ocurre en microcristales agregados como costras con una superficie botiroidal y con una estructura fibrosa radial.

La revista (7) publicó un artículo en el que se relata el estudio de la variscita de Wisniowka. "Se estudiaron criptocristales de variscita esféricos repartidos en rocas de cuarzo, de arena del Precámbrico Medio. Se le determinó propiedades ópticas, composición química, análisis térmico diferencial y de rayos X".

La revista (8) reseñó un artículo que trata de la variscita proveniente -

de Kolodeje.

En Java (9), se encontraron depósitos de fosfatos en cuevas que son resultado de la acción de excrementos de murciélagos sobre las rocas de cal o cuevas terrestres, y se vió que la variscita pura se encuentra casi siempre en éstos lugares.

En Trenice, cerca de Zbiroh (10), se encontró cristales de barrandita que son muy aproximados a la variscita final de las series isomorfas. Se dan datos ópticos y un nuevo análisis químico.

En Drachenhöhle cerca de Mixnitz (Styria) y en el artículo publicado en la revista (11) se dice que encontraron filones luminosos de variscita amorfa:  $2\text{AlPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Encontraron que ésta variscita pierde una molécula de agua abajo de 100 grados centígrados, dos moléculas de agua entre 100 y 120 grados centígrados, y una molécula de agua arriba de 120 grados centígrados.

En el Oeste de Chukotka (12) se encontró variscita en un mineral de oro de color verde pálido, de 0.2-1 mm. de espesor de la corteza metacoloidal, translúcida, peso específico 2.36, dá reacción con fosfomolibdato de amonio para  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pierde agua rápidamente al calentarse, difícilmente soluble en ácidos, sobre cuarzo se generó un criptocristal.

Los cristales de 0.1 mm. que provienen de grietas fueron isométricos. Análisis: P, Al, más del 10%, Fe 0.6%, Mg 0.3%, Si, Mn, Na, Ca, 0.01-0.1%. Se dan también otras propiedades.

En Chukotk, Rusia (13) encontraron variscita en un filón de cuarzo de un depósito de oro en Ichiv.

La variscita estaba esparcida en un filón de cuarzo cristalino de arena-

gruesa de un color blanco lechoso, conteniendo pequeñas inclusiones gas-liquido y uniformemente dispersada con caolinita adjunta.

El filón contenía también pirita, la cual fue formada antes que la variscita y la coalinita adjunta.

La variscita encontrada es semitransparente, tiene un color verde pálido y blanco pálido, fractura conchoidal, dureza 4.5, lustre vítreo, no sufre ruptura.

El mineral pierde rápidamente su agua durante el calentamiento y se vuelve violeta brillante.

Se separaron dos generaciones de variscita.

Los cristales de la primera generación de variscita forman borde o fillos alrededor de los gránulos de cuarzo.

Los cristales finos de la segunda generación de variscita se encontraron en las intersecciones de las fracturas en los filones de cuarzo.

La variscita bajo el microscopio fue incolora. Esta variscita contiene  $\text{CaO}$ -0.28,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -27.21,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -6.1,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -42.06, y  $\text{H}_2\text{O}$ -24.19%.

El análisis espectral detectó en adición: Ga 10, Cr 80, Ni 40, Ti 100, V 200, Mo 7, Y 65, Cu 60, Zn 100, Bi 30, As 400, y Mn 10ppm.

Se da además algunas propiedades ópticas.

Variscita de Hawthorn (Florida). La revista (14), publicó un artículo en el que menciona que se encontraron muestras de roca de arena fosfática a la interperie de la formación de Hawthorn del Norte de Ocala Florida, con alguna substitución de Fe, a un nivel de 9 ft.

Se determinó en éstas rocas la presencia de variscita, wavelita, apatita y cuarzo por difracción de rayos X y (DTA).

De los artículos y referencias dadas anteriormente, se puede ver que la variscita se encuentra distribuida en numerosos depósitos de diversos lugares; por lo cual es evidente que su utilización sería ampliamente provechosa en todo el mundo.

## c). - ORIGEN.

Esper S. Larsen, en su artículo la "Mineralogía y paragenesis de los nódulos de variscita cercanos a Fairfield" (15), nos dá una idea aproximada acerca del origen de los fosfatos así como de su geología. Nos dice:

"Se cree que tanto la variscita como los fosfatos posteriores, fueron depositados por medio de aguas del lavado de terrenos. La evidencia de su origen, se basa en los puntos siguientes:

- 1). - En los minerales encontrados en los nódulos y en los alrededores de la roca.
- 2). - En la estructura del depósito.
- 3). - En una comparación del depósito de Fairfield con la mineralogía y estructura de otros depósitos de variscita.
- 4). - En una consideración del origen de fosfatos similares en otros tipos de depósitos".

Este autor nos indica que la variscita y los fosfatos similares en otros tipos de depósitos se encuentran casi enteramente en forma de nódulos.

"Una pequeña cantidad del mineral está en fragmentos angulares, probablemente fragmentos de brecha en forma de nódulos, generalmente esféricos, achatados o aplanados".

Se han encontrado pequeños nódulos encajonados en fragmentos angulares de pedernal; otros tienen fragmentos de alunita atados a sus paredes.

De éste modo la alunita ha precedido la formación de fosfatos y la fuerte brechación del pedernal.

Muchos de los rasgos descritos con anterioridad, parecen coincidir con los del depósito de la Herradura.

La procedencia del depósito de la Herradura, puede ser atribuido a varios orígenes.

Se ha visto que en algunos casos los depósitos de fosfatos pueden ser formados por la acción directa de soluciones de fosfatos sobre rocas ígneas, o sobre calizas arcillosas.

Se cree que las calizas del Portlandismo (Jurásico Superior), de origen eminentemente marino, hayan sido ricas en fosfatos, o enriquecidas por subsecuente acción subacuosa, en las cuales el carbonato de calcio por ser mucho más soluble que el fosfato de calcio, fue disuelto por aguas que contenían  $\text{CO}_2$ ; con posterioridad, aguas subterráneas ascendentes acarrearón el residuo correspondiente enriquecido, incrementando éste, por el intercambio de iones fosfato disueltos en el agua, o iones carbonato de la roca mineral y reaccionando con las rocas aluminicas; todo esto dió origen a la formación de un yacimiento de tipo secundario, al que contribuyeron las grietas y hendiduras que facilitaron el libre acceso a las aguas subterráneas ascendentes, y puede ser posible a la vez, debido a lo desigual de la mineralización en otras partes de la zona, que en algunos casos los pasos de libre acceso hacia la superficie fueron sellados, restringiendo su depositación en las diferentes localidades de la zona, las cuales gozan de las mismas peculiaridades que los puntos de referencia.

Poco probable es la posibilidad que el fosfato pueda ser derivado de la apatita, que aunque como se ha visto, tiene una amplia distribución -- pero relativamente en pequeñas proporciones, en algunos casos se encuentra concentrada dentro de grandes depósitos o en venas, diseminadas en cantidades suficientes en la roca encajonante, como sucede en los depósitos de --

Nevada que están íntimamente asociados con rocas volcánicas y que le atribuyen éste posible origen de formación."

Según Clarke (16), en su geoquímica de los fosfatos, el fosfato de calcio es soluble en aguas carbonatadas, pero es precipitado en la presencia de exceso de carbonato de calcio.

De éste modo, las fosforitas calizas expuestas a las aguas superficiales son concentradas ayudadas por la calcita que forma la caliza; eventualmente la fosforita misma es disuelta en aguas superficiales y emigra hacia abajo, probablemente para ser precipitada en calizas subyacentes como formas nodulares.

Cuando los hidróxidos de fierro o aluminio están adicionados a aguas carbonatadas de solución de fosfato de calcio, el fosfato es precipitado con el fierro o aluminio, probablemente como hidrato básico.

Por añadidura puede decirse que el hidróxido de aluminio está presente en algunas arcillas.

Clarke (16) dice:

"Por reacciones de ésta clase probablemente algunos minerales bien conocidos han sido producidos".

Este autor incluye entre los minerales formados por éste camino a la variscita, wavelita, turquesa y wardita entre los fosfatos.

Los depósitos de guano ricos en fosfato, que consisten de excrementos de animales acumulados en áreas secas que retardan su descomposición, proporcionan un buen ejemplo del efecto de las soluciones fosfáticas en varias clases de rocas.

Las condiciones en que se depositan principalmente por las aves,

se realizan en islas o fajas secas y ausentes de viento donde las aves marinas se congregan en gran número libres de animales que les molesten.

El guano fresco es una mezcla de muchas materias y su composición está en continuo proceso de cambios químicos, los cuales son apresurados por las temperaturas altas y las lluvias, haciendo que las substancias volátiles se evaporen y las solubles se disuelvan.

Donde las rocas subyacentes del guano son calizas, las aguas percolantes han reaccionado para formar principalmente el fosfato hidratado de aluminio, el cual puede ser ácido.

Donde la roca subyacente es ígnea o contiene arcilla, la reacción normalmente ha desarrollado fosfatos de aluminio con algo de fierro. Esta fuente puede considerarse aún con menores probabilidades.

Algunos depósitos en Esmeralda, County, Nevada han sido descritos por Sterret (1910, 1911).

"La variscita se encuentra asociada con diversos tipos de rocas; -- principalmente riolitas alteradas, pero también en tranquitas alteradas, calizas con pedernal, pedernal jaspeadas y lutita arenosa.

Las rocas están falladas, notablemente alteradas y en forma de brecha. La variscita se encuentra como un relleno de fisuras reemplazando otros minerales así como en agregaciones nodulares.

La variscita no únicamente rellena algunas venas y costras en las rocas, sino también las grietas entre el quebrantamiento y fragmentos de brecha a lo largo de las fisuras.

Algunas de las grandes venillas pueden ser seguidas, y siendo las menos persistentes las más pequeñas pueden comprobarse dentro de masas --

nodulares de algunas pulgadas.

Los depósitos según Sterret (17) parecen ser de origen local.

La presencia en exceso del contenido de alúmina en las muestras minerales de la Herradura, puede ser explicada probablemente como un proceso de caolinización o alunitización como previa preparación para el reemplazamiento o impregnación de la variscita en la roca encajonante.

De todo lo expuesto anteriormente se puede notar que no es posible establecer con precisión el origen de la variscita, y que tan sólo se puede conjeturar acerca de su origen.

Sin embargo en un futuro próximo y realizando estudios serios y exhaustivos en los yacimientos, se podrá estar en condiciones de precisar su origen.

De estudios recientes se ha visto que su formación estuvo relacionada con el desgaste sobre las bases de los depósitos naturales.

#### d). - COMPOSICION.

Composición mineralógica según Dana (18):

La variscita cuya fórmula es  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pertenece a la serie estrengita:  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Hábito. - Los cristales de variscita son raros, octahedrales y de otras formas, con modificaciones únicamente.

La variscita se encuentra ordinariamente como masas de grano fino, en nódulos, venillas o costras y también como calcedonia u opalina.

La estrengita, generalmente ocurre como agregados esféricos y botrioidales con estructura fibrosa radial y superficies en forma de drusa, -- también como costras.

La composición media del mineral en la zona de la Herradura -  
es la siguiente:

<u>Determinación</u>	%
Humedad .....	19.70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	23.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16.13
SiO <sub>2</sub> .....	39.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1.61
K <sub>2</sub> O .....	0.14
Na <sub>2</sub> O .....	0.11
F .....	0.03
	<u>99.87</u>

Asociado al mineral se encuentra un material de color claro po-  
roso y ligero (variscita de baja ley), de la composición siguiente:

<u>Determinación</u>	%
Humedad .....	9.90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	6.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11.09
SiO <sub>2</sub> .....	66.39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1.18
K <sub>2</sub> O .....	2.17
Na <sub>2</sub> O .....	0.48
	<u>97.31</u>

El material de más alta ley corresponde a uno de color café --  
terroso en ocasiones granular, que forma bolsas o rellenos en los espa---  
cios de las fracturas, y llega a ensayar hasta 44 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En la ladera norte del cerro de las Narices se encontró una mineralización más persistente. Esta variscita es casi de color blanco y su composición media es la siguiente:

<u>Determinación</u>	%
Humedad .....	12.4
Pérdida a 950°C .....	15.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	27.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19.6
SiO <sub>2</sub> .....	35.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0.9
CO <sub>2</sub> .....	0.1
F .....	Ind.
TiO <sub>2</sub> .....	Ind.
CaO .....	<u>Ind.</u>
	99.9

La composición de la variscita colectada en el socavón Dos Es--trellas del fundo la Herradura, que se empleó en los experimentos de la ---tesis (19) es la siguiente:

<u>Determinación</u>	%
Pérdida a 950°C .....	17.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	30.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22.68
SiO <sub>2</sub> .....	28.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<u>1.00</u>
	100.00

## e). - PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

La variscita masiva tiene una fractura irregular quebradiza y --- astillosa, tendiendo a conchoidal en tipos de grano fino o tipo vítreo. Dureza de 3.5 a 4.5, peso específico de 2.57 (cristales de variscita de los miembros finales), 2.61 (calculado para  $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), la variscita masiva y criptocristalina tiene bajo peso específico, casi de 2.2 a 2.5; 2.87 (cristales de los miembros finales de la estrengita), 2.90 (calculado para  $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ).

Varía de un lustre vítreo en los cristales a un débil color cera en la variscita densa.

El color de la variscita varía de un verde pálido a un verde esmeralda, y también de verde azulado a incoloro; los miembros de la serie final de la estrengita son de color rojo durazno, carmín, violeta e incoloro.

Su rayadura es blanca y varía de una apariencia transparente a --- translúcida.

PROPIEDADES OPTICAS. - Al paso de la luz la variscita es incolora, verde pálida, moteada, etc.

En el artículo de variscita proveniente de Wisniowka (7), se dan ciertas propiedades ópticas y físicas de ésta variscita. Se dan también datos de composición química, de difracción, de rayos X y de análisis térmico --- diferencial muy interesantes.

Datos similares se tienen en el artículo de variscita de Sapucaia, Brasil (20).

Igualmente la revista (12) menciona las propiedades físicas y --- ópticas de la variscita encontrada en Slovakia.

Otro artículo interesante es el (22), el cual trata acerca del contenido de fósforo en minerales de hierro y aluminio provenientes de Moncorvo

(Portugal).

En el artículo (23) se menciona la aplicación del principio del producto de solubilidad aplicado para el sistema variscita-caolinita.

Otro artículo de interés es el (24), que se refiere a la preparación de variscita.

"Se preparó variscita con las propiedades ópticas correctas y composición química correspondiente a  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ."

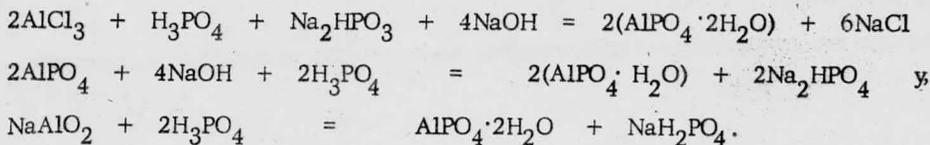
La variscita fué preparada por digestión de fosfato de aluminio coloidal en un medio acuoso a  $105^\circ\text{C}$  y pH de 3.2 medido a  $25^\circ$  y con el subsecuente secado al aire a  $60^\circ$ .

El artículo (25) también se refiere a la fabricación y síntesis de la variscita.

"La gorceixita, crandalita, variscita y wavelita fueron sintetizadas mezclando las soluciones correspondientes a temperatura y presión normales.

Los minerales sintetizados tienen propiedades físicas, ópticas, químicas, de rayos X y estructurales muy similares a los minerales naturales.

La variscita amorfa fué obtenida en medio ácido:



Las estabildades de los minerales sintetizados fueron determinadas por calentamiento a  $200^\circ\text{C}$  bajo presión normal y de  $200\text{-}250^\circ\text{C}$  a una

presión de 30-40 atm.

La gorceixita fué estable, y mejoró su estructura cristalina calentando de 200-250° C a una presión de 30-40 atm.

Bajo las mismas condiciones la variscita, la crandalita y la wavelita se descompusieron y formaron varios compuestos.

Los datos experimentales indican el amplio rango de condiciones termodinámicas y fisicoquímicas bajo el cual pueden ser formados éstos minerales.

El rango más amplio de las condiciones de formación fué típico de la gorceixita. La variscita, la crandalita y la wavelita son evidentemente los minerales exogénicos.

Su formación estuvo relacionada con el desgaste sobre las bases de los depósitos naturales.

### III. - ANALISIS

El análisis de la variscita al igual que el de las fosforitas es un análisis bastante difícil.

Hay varios estudios que tratan de reducir el tiempo que se emplea para él.

a). - Uno de los más importantes es el de C. J. Barton (26), que desarrolló un procedimiento espectrofotométrico para la determinación de los principales componentes de las fosforitas de Florida, con resultados muy satisfactorios, y sin tener que recurrir prácticamente a ninguna separación.

Sin embargo, cuando se tiene que analizar solo esporádicamente estos materiales, no se justifica el gasto de tiempo empleado en calibrar cuidadosamente los aparatos necesarios, ni el gasto que presupone el tener reactivos listos y perfectamente controlados.

Por otra parte, el aparato indispensable, en la realización de este método, es un espectrofotómetro de alto costo y de manejo delicado.

Más recientemente han aparecido otros procedimientos basados en separaciones por medio de resinas cambiadoras de iones; en éstos procedimientos se reduce considerablemente el tiempo necesario para este tipo de análisis.

Las determinaciones necesarias basadas en la composición e impurezas adicionales en la variscita, son en orden de importancia:

1. - Humedad. Se determina por pérdida de peso en la estufa de 105 -- 110°C durante 4 horas.

2. - Pérdida de agua a 900°C. Se efectúa en la mufla con la misma - - -

muestra anterior y elevando la temperatura poco a poco hasta 900°C.

- |                     |  |
|---------------------|--|
| 3. - $P_2O_5$       | Por métodos fotocolorimétricos                                   |
| 4. - $Al_2O_3$      | " " "  |
| 5. - $SiO_2$        | " " "  |
| 6. - $Fe_2O_3$      | " " "  |
| 7. - Pb.            | Se determina gravimétricamente                                   |
| 8. - Na.            | Se determina flamométricamente con su filtro respectivo.         |
| 9. - K.             | También se determina flamométricamente con su respectivo filtro. |
| 10. - $SO_3$ .      | Se determina gravimétricamente. como $BaSO_4$ .                  |
| 11. - Cl.           | Por argentometría.   |
| 12. - Ca.           | Por permanganimetría.  |
| 13. - Mg.           | También se determina por permanganimetría.                       |
| 14. - P asimilable. | Se determina según las normas de la Association -                |

Official Agricultural Chemists. (27).

El análisis completo de materiales ricos en fósforo exige una atención cuidadosa de los diferentes factores que pueden intervenir en contaminar o falsear los resultados.

Para simplificar hasta donde sea posible las diferentes marchas analíticas a seguir, se tiene que tener en cuenta que una mena de fósforo como la variscita está compuesta en su forma más general y por orden de abundancia por los siguientes elementos o radicales:

Fosfatos cálcicos: Ca, P, Si, Al, Fe, C, como  $CO_2$ , Cl, Mg, Ti, F, -

Na, y K.

Fosfatos aluminicos: P, Al, Si, Fe, Ca,  $\text{CO}_2$  y Mg.

La disolución de estos materiales no tiene dificultad alguna, pero en el residuo insoluble no sólo queda  $\text{SiO}_2$ , sino también una serie de elementos que forman silicatos insolubles con los ácidos, y en algunos casos excepcionales - fosfatos de titanio o zirconio, insolubles en soluciones de pH mayor que 1.2. Normalmente se separa la porción insoluble en ácidos, se indica como tal y en la solución resultante se determinan los siguientes elementos: Ca, P, Fe, Mg. En porciones separadas se completa el análisis determinando  $\text{CO}_2$ , y F.

Un método analítico de gran eficiencia y exactitud fue elaborado por el Ing. Obregón (28) y dice:

"El procedimiento que se expone a continuación, está basado en las reacciones conocidas con reactivos usuales. Probablemente puede tener algunos defectos y no ser especialmente corto, pero para materiales usuales da perfectos resultados dentro de los límites de exactitud de los análisis comerciales comunes.

Como se mencionó anteriormente podemos considerar que los fosfatos naturales están compuestos de los siguientes elementos; en orden de abundancia: Ca, P, Si, Al, Fe, C (como  $\text{CO}_2$ ), F, Cl. Ti, Mn.

Si con los elementos anteriores tratamos de seguir la marcha normal de análisis, nos encontramos con que no tenemos elementos ni del primero ni del segundo grupo de cationes, pero en cambio, al tratar de precipitar los hidróxidos del tercer grupo, la cantidad tan grande de P hará que no se precipiten como hidróxidos, sino como los fosfatos correspondientes; como normalmente sobra ion fosfórico precipitarán también los fosfatos de calcio y magne-

sio, parcial o totalmente.

Para evitar estos precipitados indeterminados, debemos aprovechar la circunstancia de que los fosfatos de fierro y de aluminio puedan precipitar en un medio ácido, con un pH de 4 a 5, condición en la que no precipitan ni el calcio ni el magnesio aun cuando haya exceso de iones fosfóricos. Para ello se debe suministrar el exceso requerido de algún fosfato soluble para tener las mejores condiciones para la precipitación de  $\text{FePO}_4$  y  $\text{AlPO}_4$  y eventualmente  $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ .

Una vez eliminados los elementos del tercer grupo, se puede usar la solución resultante para precipitar el Ca como oxalato, empleando como precipitante oxalato de amonio que no variará el pH de 5 que se tenía.

Teniendo libre de Ca la solución se puede elevar considerablemente el pH hasta 10 para que precipite el magnesio como fosfato con el exceso que se le agregó desde el principio.

Para la obtención de la solución donde se hacen las separaciones mencionadas se trata el mineral molido finamente con una mezcla adecuada de ácidos, que darán un residuo conteniendo la sílice y los silicatos solubles y una solución ácida en la que estarán todos los elementos en forma de fosfatos y percloratos solubles.

Se debe tener en cuenta, sin embargo, que con este tratamiento la totalidad del cloro y del flúor se han perdido, y probablemente una pequeña porción de sílice como resultado del ataque efectuado por el flúor al desprenderse.

La determinación de flúor es de primera importancia y es preciso llevarla a cabo en una muestra separada. Para ello se aprovechará que la fluora

patita, el componente que contiene todo el flúor, es atacable por ácidos a la temperatura de ebullición. En presencia de sílice y ácido sulfúrico o perclórico, todo el flúor puede ser destilado por arrastre con una corriente de vapor, a una temperatura de  $140^{\circ}$  a  $150^{\circ}$  en forma de  $\text{SiF}_4$  el cual posteriormente es condensado y determinado colorimétrica o volumétricamente.

La cantidad de flúor nos indica la posible pérdida de sílice que es posible esperar. Aproximadamente  $3/4$  partes del por ciento de flúor serán perdidas por la sílice del material, pero según Hillebrand (29) las pérdidas reales son muy inferiores a esa cantidad teórica, en vista de que el  $\text{SiF}_4$  al contacto con el agua de la solución en que se efectúa el ataque, se disocia al formar ácido fluorsilícico  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  liberando parte de la sílice. Si a pesar de esto se considera necesario evitar esta pérdida, puede agregarse a la solución de ataque suficiente ácido bórico, para que el boro se combine preferencialmente con el flúor para formar el muy estable  $\text{BF}_3$  que se volatilizará antes de que se ataquen los silicatos. En general, en las rocas fosfóricas mexicanas, la cantidad de flúor es suficientemente baja y no se necesita tomar en cuenta estas correcciones.

Aún cuando el insoluble en ácidos que se pesa no representa la verdadera sílice, para fines comerciales es un dato muy suficiente. Se debe tener en cuenta que las fosforitas tienen su principal aplicación en la fabricación de fertilizantes y superfosfatos, productos ambos que generalmente se obtienen mediante un tratamiento ácido. Es lógico que el mismo insoluble que se determina en el análisis sea el que se obtiene en el proceso industrial. Si se desea obtener el valor verdadero de la sílice, bastará tratar el insoluble ya pesado con  $\text{HF}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y la sílice nos estará dada por la pérdida en peso del precipi

tado.

La determinación de alúmina tiene por objeto dar una idea de la posibilidad de reversibilidad de los fosfatos; es decir de la posibilidad de que los -- abonos fosfatados pierdan la propiedad de ser asimilables, o sea solubles en citrato de amonio.

La determinación de fierro, titanio y manganeso se puede hacer colorimétricamente en alícuotas tomadas de la solución principal.

En idéntica forma se puede tomar una alícuota adecuada para su determinación colorimétrica o volumétrica, según las técnicas de Barton (26) o -- Kassner respectivamente.

---

### TECNICAS PARA ANALISIS COMPLETOS DE MINERALES DE FOSFORO

#### FLUOR.

Para la determinación de flúor se empleará el método de Megregian- - Maier, con las siguientes bases: Pénsese 0.2500 g de mineral finamente molido y coléctense 200ml del destilado habiendo controlado la temperatura de destilación entre 145 a 150° C. Alcalinícese éste destilado con NaOH 0.1N gota a -- gota, hasta vire de la fenolftaleína y llévese a 250 ml en matraz aforado. Tó-- mense de esta solución tres alícuotas, de 10, de 25 y de 50 ml pasándolas a -- matraces volumétricos de 100ml. Agréguese a cada una 25 ml de agua y 5 ml EXACTOS de solución de rojo de alizarina S. Mézclense y añádanse 5 ml - - -

EXACTOS de solución de zirconio. Afórense los matraces al trazo, mézclense y déjense reposar por 60 min. exactamente. Léanse estas soluciones en el fotocolorímetro y elíjase la lectura que esté en la parte más favorable de la curva de calibración. Calcúlese sobre la base de la alícuota elegida la concentración de F.

INSOLUBLE EN ACIDOS: Pésense 1.000 g de muestra y pásese a un vaso de 250 ml. Trátase con 10 ml de HCl, 10 ml de HNO<sub>3</sub> y 10 ml de HClO<sub>4</sub> al 60%. Cúbrase el vaso con un vidrio de reloj y hiérvase suavemente por 15 min. Destápase el vaso cuidando de lavar perfectamente el vidrio y evapórese sin hervir hasta que aparezcan humos blancos de HClO<sub>4</sub>. Déjese que se desprendan por 3 min. y vuelvase a tapar el vaso calentando de suerte que hierva por 10 min. más, para completar la deshidratación de la sílice. Retírese del fuego y déjese enfriar ligeramente. Dilúyase con 50 ml de agua y caliéntese a hervir por 5 min. En éste punto hay que tener cuidado de que no vaya a haber pérdidas por proyecciones de la solución. Filtrese en caliente por un filtro de 9 cm. de diámetro de poro cerrado, bajando cuidadosamente todo el insoluble con gerdarme y lavándolo 5 veces con solución caliente de HClO<sub>4</sub> al 2% y 5 veces más con agua sola caliente, teniendo especial cuidado en lavar minuciosamente todo el filtro desde el borde. Pásese el residuo con el papel filtro a un crisol de porcelana tarado y calcínese en mufla eléctrica a 900°C por 10 min. Pésese cuando esté frío y repórtese como insoluble.

Si se desea el valor de la verdadera sílice pásese este precipitado a un crisol de platino tarado y trátase con 4 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) y 5 ml de HF concentrado, caliéntese a evaporar toda la solución y calcínese ligeramente para descomponer los sulfatos y tener un residuo compuesto de óxidos. Vuel-

váse a pesar y repórtese la pérdida de peso como  $\text{SiO}_2$ . En cuanto al residuo del tratamiento con HF, disuélvase en unos cc. de  $\text{HClO}_4$  caliente y añádase a la solución libre de insoluble.

b). - DETERMINACION DE FOSFORO.

Método de Barton modificado.

1. - Pesar 0.5000 g de roca fosfórica molida a 100 mallas, pasarla a un vaso de 250ml, agregar 5 ml de agua, 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 10 ml de  $\text{HCl}$  concentrado y calentar a ebullición suave por 15 minutos con el vaso tapado.

2. - Destapar el vaso lavando cuidadosamente el vidrio de reloj y agregar 10 ml de  $\text{HClO}_4$  al 60% evaporando la solución hasta que aparezcan humos de  $\text{HClO}_4$ . Dejar enfriar.

3. - Agregar 100 ml de agua y calentar a ebullición durante 15 minutos para disolver todas las sales, enfriar y llevar a un volumen de 250 ml en matraz volumétrico. Tomar con una pipeta 5 o 10 ml según el contenido de fósforo esperado y pasar ésta alícuota a un matraz volumétrico de 100 ml.

4. - A la alícuota en el matraz, agregar 50 ml de agua y exactamente 25 ml de solución de vanado molibdato; aforar y mezclar. Dejar reposar 15 minutos y leer en el fotocolorímetro, que debe haber sido calibrado, usando el filtro azul más cercano a 470 milimicrones.

Reactivos. - Vanadomolibdato: 40 g de molibdato de amonio se disuelven en 400 ml de agua; 1.0 g de vanadato de amonio se disuelve en 300 ml de agua, se le añade 200 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se mezclan las soluciones llevando el total a 1000 ml.

La construcción de la curva de calibración del fotocolorímetro se hace por medio de una solución de fosfato de potasio monobásico, preparando suficientes soluciones para cubrir una concentración hasta de 50 ppm de  $P_2O_5$ . -- Hay necesidad de hacer un testigo con los reactivos solos porque la solución de vanadomolibdato tiene usualmente un ligero color amarillo.

Este método puede aplicarse para materiales con contenidos alto y bajo de fósforo, variando únicamente la cantidad de muestra tomada o las diluciones hechas para hacer una solución final con una cantidad de fósforo adecuada para la determinación colorimétrica dentro de los límites del aparato empleado.

El filtrado del insoluble es llevado a un matraz volumétrico de 500 ml y aforado, mezclándolo perfectamente para tomar las alícuotas para las otras determinaciones.

#### DETERMINACION DE FIERRO.

Pipetéese una alícuota de 10 ml pasándola a un matraz aforado de 100 ml, agréguese 20 ml de  $HNO_3$  al 10% y 10 ml de solución 3M de KSCN y afórese; mézclese y léase inmediatamente en el fotocolorímetro, usando un filtro cercano a 470 m $\mu$ . Determinese el porcentaje de Fe a partir de curvas de calibración preparadas en idéntica forma con cantidades variables de hierro. Si la lectura no está en el rango de la curva preparada, repítase la determinación en forma idéntica, solo que tomando una alícuota adecuada.

#### DETERMINACION DE MANGANESO.

Tómese una alícuota de 50 ml y pásese a un vaso de 150 ml, agréguese 5 ml de  $H_2SO_4$ , 1 ml de  $HNO_3$  y 1 ml de  $H_3PO_4$ , tres o cuatro gotas de so

lución de  $\text{AgNO}_3$  al 10% y 100 mg de metaperiodato de potasio  $\text{KIO}_4$ , calentándolo a que tenga una suave ebullición para provocar la oxidación del ión manganeso a permangánico por medio del periodato. Cuando se ha desarrollado el color manténgase en baño maría por 10 minutos adicionales, retírese del calor y una vez frío afórese a 100 ml en matraz volumétrico. Léase en el fotocolorímetro, usando un filtro cercano a 540 m $\mu$  y calcúlese el porcentaje de Mn en la muestra.

#### DETERMINACION DE TITANIO.

Pipetéese una alícuota de 50 ml pasándola a un matraz de 100 ml, agréguese 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) y 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%, afórese, agítese y léase su transmitancia en el fotocolorímetro, usando un filtro de 420 m $\mu$ . Calcúlese el porcentaje de  $\text{TiO}_2$  contra curvas de calibración.

#### DETERMINACION DE ALUMINIO (FIERRO TITANIO).

Tómese una alícuota de 250 ml pasándola a un vaso de 400 ml y agréguesele 1 gr de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Caliéntese a la ebullición y agréguesele unas gotas de naranja de metilo. Póngase amoníaco gota a gota hasta que vire el indicador a amarillo y nuevamente vuélvase al color rojo con gotas de HCl. En éste punto agréguesele 2 ml de HCl concentrado. La solución debe aclararse totalmente. Mientras está hirviendo agréguesele lentamente 10 gr de acetato de amonio. Con ésto cambia el pH a aproximadamente 5, lo que se nota por el retorno del color amarillo del indicador y precipitan los fosfatos de aluminio, hierro y titanio. Continúese la ebullición por 2 ó 3 minutos, para coagular el precipitado y fíltrese en caliente por un filtro de poro abierto de 9 u 11 cm, lavado 5 veces con agua caliente. Tómese el filtro con el precipitado y regrésese-

al vaso original, agréguesele 10 ml de HCl concentrado y hiérvase hasta que el papel filtro se ha convertido en pulpa. Dilúyase con 50 ml de agua caliente y repítase la precipitación de los fosfatos en todas sus etapas, pero bajando esta vez el precipitado con todo cuidado, usando gendarme para ello. Lávense filtro y precipitado cinco veces con agua caliente. Póngase en mufla fría en un crisol de porcelana tarado y calcínese a  $900^{\circ}\text{C}$  por 15 minutos. Pésese y repórtese como  $\text{AlPO}_4$  y  $\text{FePO}_4$  y  $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ . Calcúlense a partir de los porcentajes de Ti y Fe previamente determinados el peso de sus fosfatos, y descúntense del peso obtenido para tener  $\text{AlPO}_4$ .

#### DETERMINACION DE CALCIO.

Unanse los filtrados y lavados de las dos precipitaciones del aluminio y concéntrense hasta un volumen de 150 a 200 ml. Rectifíquese el pH de la solución mediante un trozo de papel indicador, y si está aproximadamente en 5 - agréguese 50 ml de solución saturada de oxalato de amonio (aproximadamente 4%) y déjese a suave calor por 30 minutos, para que el precipitado de oxalato de calcio granule bien. Filtrese por un filtro cerrado de 9 cm lavándolo - - tres veces con agua caliente. Disuélvase el precipitado con 25 ml de HCl (1:1) muy caliente, gotéandolo sobre el filtro y recibiendo el filtrado en el mismo vaso en que se hizo la precipitación. Cuando esté todo el precipitado disuelto, lávese bien el filtro con agua caliente, agréguese a la solución 10 ml de solución de oxalato de amonio y unas gotas de rojo de metilo y amoníaco gota a gota, hasta vire del indicador. Déjese nuevamente a suave calor por 10 minutos y fíltrese por el mismo filtro bajando el precipitado cuidadosamente con gendarme y lavando filtro y precipitado por 10 veces, con agua caliente.

El precipitado de oxalato de calcio se puede pesar después de calcinar, ya sea a  $500^{\circ}\text{C}$  en que obtenemos  $\text{CaCO}_3$  ya sea a más de  $900^{\circ}\text{C}$  para poder tener el calcio en forma de  $\text{CaO}$ . En este último caso es muy importante checar el peso obtenido con una nueva calcinación, ya que el precipitado es muy higroscópico.

Si se desea titular el calcio, que es la manera más usual de determinarlo, se baja mediante el chorro de la piseta el precipitado de oxalato a un vaso en que haya 100 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% dejando el papel filtro fuera de la solución, se calienta ésta y se titula con  $\text{KMnO}_4$  N/10 hasta que la solución muestre el tinte rosa del permanganato, en éste momento se introduce el papel filtro a la solución, lo que usualmente causa su decoloración, y se completa la titulación hasta tener un nuevo tinte rosa por toda la solución. Síganse las instrucciones sobre titulación permanganométrica del calcio, para la estandarización de la solución.

#### DETERMINACION DE MAGNESIO.

Para la determinación del magnesio, servirá el mismo exceso de fosfatos que hay en la solución. Para hacer una separación previa del fosfato de magnesio, basta añadir amoníaco concentrado hasta tener un exceso del 5% del volumen de la solución, pero debido a la gran cantidad de sales amoniacales que se le han ido agregando en las diversas precipitaciones, es muy difícil que el precipitado corresponda a la fórmula ideal del fosfato amoníaco magnesiano  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  que se trata de formar. Para lograr esta composición, es preciso filtrar el precipitado obtenido, disolverlo en  $\text{HCl}$  (1:1) usando la menor cantidad posible y nuevamente precipitarlo, agregándole unas gotas de rojo de me-

tilo, neutralizándolo al vire con amoníaco y agregando 2% de exceso del mismo. El precipitado se deja asentar por lo menos 4 horas y se filtra por un filtro de poro cerrado de 7 cm, lavándolo 5 veces con solución amoniacal al 2%. - Papel y precipitado se ponen en un crisol de porcelana tarado y se meten en mufla eléctrica fría, elevando la temperatura poco a poco, hasta alcanzar 900°C, - temperatura en la que se mantiene por 10 minutos se enfría en desecador, y se pesa como  $Mg_2P_2O_7$ .

#### DETERMINACION DEL ANHIDRIDO CARBONICO

Pésense 0.2500 g. de muestra molida, pasándola a un erlenmeyer de - 250 ml y trátense con 50 ml de HCl 0.1N, calentándola a principio de ebullición. Retírese del calor y déjese hasta que ya no se vean burbujas diminutas de  $CO_2$  - al desprenderse. Vuélvase nuevamente a calentar para estar seguro que todos los carbonatos han sido descompuestos. Titúlese el exceso de ácido usando solución 0.1 de NaOH, y fenolfaleína como indicador.

Determinación de F por el método de Megre  
gian Mayer, por colorimetría o volumetría.

Ataque de los carbonatos con  $\text{HCOOH} \frac{\text{H}}{10}$  -  
en exceso y caliente, titulación del exceso  
de ácido con  $\text{NaOH N/10}$  con fenolftaleína co-  
mo indicador.

Insoluble en ácido o sílice. Calcinar, pe-  
sar y comprobar con  $\text{HF}$  la cantidad verdadera  
de  $\text{SiO}_2$ .

Fierro. Determinarlo colorimétricamente -  
con  $\text{KSCN}$ .

Fósforo. Determinarlo colorimétricamente-  
por método del ácido fosfo vanado molibdicó.

Manganeso. Determinarlo colorimétricamen-  
te como  $\text{MnO}_4$  oxidándolo con  $\text{KIO}_4$ .

Titanio. Determinarlo colorimétricamente-  
Oxidándolo con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Precipitado.- Calcinar pe-  
sar (Fe, Ti). Descontar la -  
cantidad de  $\text{FePO}_4$  para tener  
 $\text{AlPO}_4$ .

Calcio.  
Precipitado.  
Disolverlo en  
100 cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
al 10% caliente  
y titularlo con  
 $\text{KMnO}_4$ .

Agregar amoniaco hasta tener  
5% de exceso, dejar reposar  
y filtrar  $\text{Mg NH}_4$  y lavar.

Disolver en  $\text{HCl}$  y repetir  
la precipitación.

Disolver en  $\text{HCl}$   
y repetir la -  
precipitación.  
Filtrado y lavar  
do.

Agregar ( $\text{NH}_4$ )  $\text{C}_2\text{O}_4$   
hervir por 10 min.  
filtrar, lavar.  
PRECIPITADO  
Disolver el

FILTRADO

PRECIPITADO

FILTRADO

solución a un pH de 2 y agregar  
 $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$  hervir, filtrar, lavar.

F  
CO  
250mg.  
 $\frac{1}{2}$  a 2gr

Porción principal. 0.5000gr.

Ataque con  $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  deshidratación de  $\text{SiO}_2$  disolu-  
ción de percloratos filtrado y lavado.

RESIDUO

FILTRADO

Llevarlo a 500 ml exactos y pipetear las alícuotas sig.

10ml. 10ml. 10ml. 10ml. 250ml. Agregar  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ajustar la

Elementos a determinar Ca, P, S, Al, Fe, Mg, F, P, Ti,  $\text{CO}_2$

ANÁLISIS COMPLETO DE MINERALES DE FOSFORO

## ANÁLISIS POR MEDIO DE RESINAS CAMBIADORAS DE IONES.

Se puede efectuar con gran éxito el análisis de fosforita apatita por medio de resinas cambiadoras de iones.

Existe una tesis que trata precisamente sobre el análisis de roca fosfórica por medio de resinas cambiadoras de iones (30).

Sin embargo, no es posible aplicar de manera exacta esta técnica de análisis para la variscita, ya que las fosforitas analizadas por medio de las resinas cambiadoras de iones, están formadas en un 50% por  $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$  que sí es soluble en HCl, mientras que la variscita que está formada por  $\text{AlPO}_4$ , precipita en un medio ácido (pH de 4-5); debido a esto, es necesario estudiar la forma de aplicación de éste método de análisis a la variscita, dando lugar a un interesante trabajo de investigación que seguramente se efectuará más adelante.

#### IV. - PROCESOS PARA EL APROVECHAMIENTO DE LA VARISCITA.

Debido a que la variscita puede servir como materia prima para la fabricación de fertilizantes, y teniendo en cuenta que también se puede obtener de ella compuestos de fósforo y de aluminio, es evidente la importancia del estudio de los procesos que permitan aprovechar ampliamente éste mineral.

Se ha intentado en repetidas ocasiones encontrar un proceso físico de concentración de la variscita, pues al contener casi un 58% de  $P_2O_5$ , sería altamente provechosa su concentración. Sin embargo, todos los intentos efectuados hasta la fecha para concentrar el mineral, han resultado negativos.

Los procesos para la utilización de la variscita han sido efectuados por Fomento Minero, con el fin de aprovechar al máximo los productos que puedan derivarse del tratamiento metalúrgico de los fosfatos de aluminio en general.

El Ing. David Contreras, jefe del departamento de investigaciones de la Institución citada, ha puesto especial interés para que en el menor tiempo posible sea resuelto satisfactoriamente el estudio teórico de los procesos de investigación, para lograr mayores beneficios de la industria nacional y poder consumir localmente el gran porcentaje de fosfatos de aluminio que salen como producto de las exportaciones.

Los procesos para el aprovechamiento de la variscita se reducen principalmente a tres. Primeramente existieron dos procesos:

1. - Proceso Pirometalúrgico o de fundición, y que comprende:

a). - Formación de escoria para la recuperación del fósforo.

b). - Volatilización, con el gran inconveniente de perderse el alumi

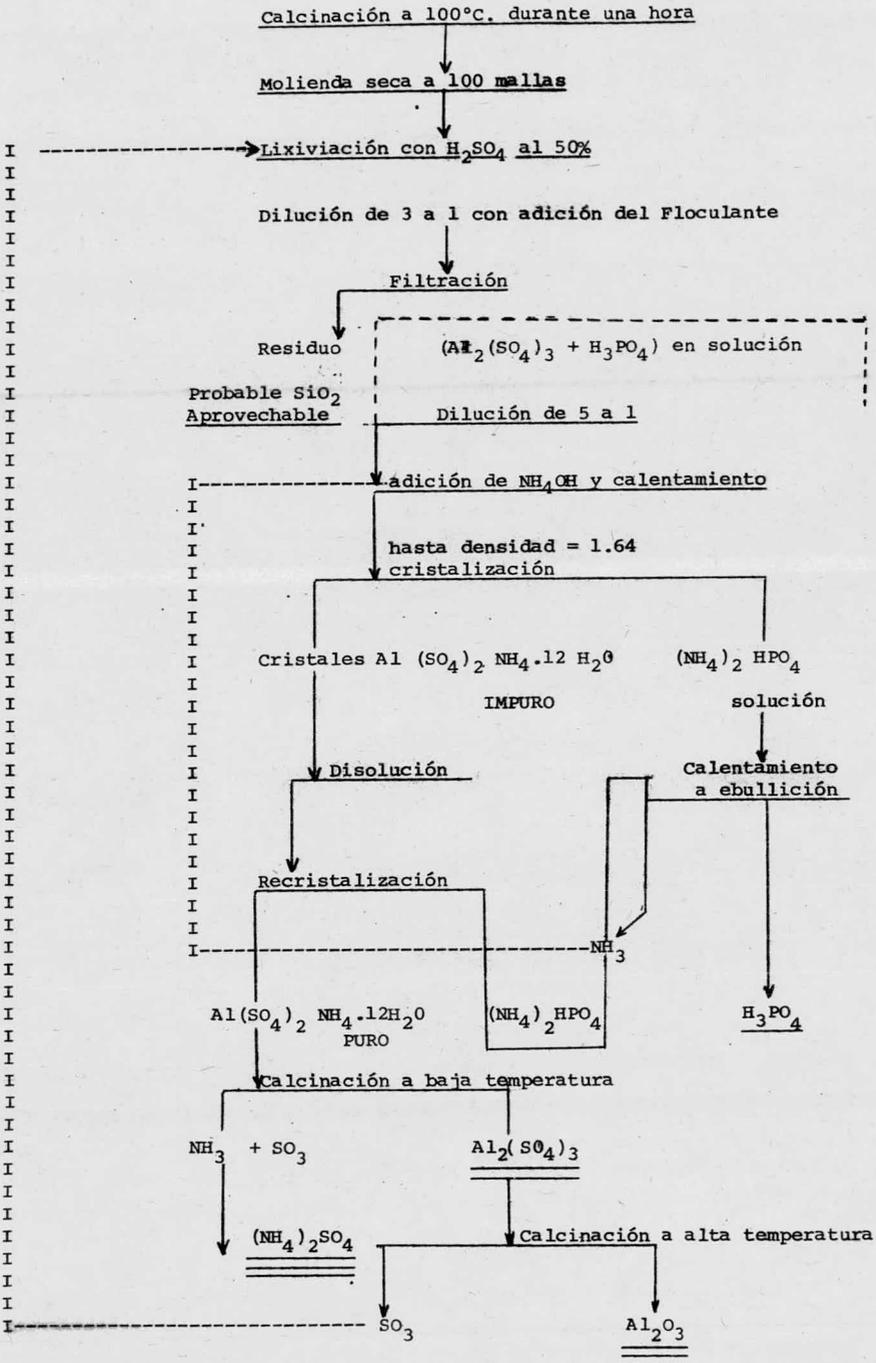
nio.

2. - Proceso Hidrometalúrgico, el cual presenta la gran ventaja de aprovechar tanto el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; lo único que encarece éste método es la utilización de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pero que sin embargo puede obtenerse a bajo precio en el mercado.

El desarrollo de estos dos procesos es el siguiente:



PROCESO II



A los procesos mencionados anteriormente se sumó otro más consistente en:

3. - Lixiviar el mineral con solución de álcalis y cristalización posterior de los fosfatos de los minerales alcalinos. En éste método se efectúa la lixiviación del mineral con solución diluida de carbonato e hidróxido de sodio, para obtener por cristalización posterior de la solución filtrada, fosfato trisódico.

Este método presenta problemas para el aprovechamiento de la alúmina y el mercado disponible de fosfato trisódico es reducido.

#### PROCESOS CONOCIDOS DE MENOR IMPORTANCIA.

En Francia funcionó por algún tiempo una fábrica, que pretendía solubilizar los fosfatos aluminicos de Africa, sometiendo a un calentamiento a elevada temperatura.

El material obtenido, con fines fertilizantes, no encontró aceptación por parte de los consumidores y la planta hubo que suspender sus operaciones.

Las investigaciones realizadas por CISA (Coordinación Industrial S. A.) indicaron que el proceso de obtención de fósforo elemental por medio del horno eléctrico era el más atractivo desde el punto de vista de mercados de los productos, y porque podía obtenerse como subproducto alúmina o cemento aluminoso.

El fósforo que constituye el producto principal es de elevado valor y fácil venta, lo mismo que el cemento aluminoso que tiene propiedades refractarias y que no se producen en México. La alúmina es un material que se importa en grandes cantidades, y debido a ésto las autoridades verían con gran sim-

patía su producción en el país.

El proceso consiste en mezclar el fosfato de aluminio con roca fosfórica de baja calidad, o con cal y coque, alimentar la mezcla en un horno eléctrico para obtener fósforo blanco o amarillo por condensación y una escoria soluble de aluminato de calcio (31).

## V. - PRUEBAS EXPERIMENTALES.

Martínez Kraus Violeta (19) realizó una serie de pruebas experimentales para el aprovechamiento de la variscita.

"Las pruebas experimentales efectuadas para conocer y determinar las condiciones óptimas de trabajo, se realizaron sobre una muestra de mineral colectada en el socavón Dos Estrellas del fondo la Herradura entre los cinco y treinta metros a partir de la mina. Por cuarteo de la muestra gruesa se obtuvieron 12 Kg de mineral los cuales se molieron al pasar por un tamiz Tyles de 10 mallas; se separó una porción de 500 g que se molió hasta que pasó totalmente por el tamiz Tyler de 100 mallas, esto es, por aberturas de 149 micras.

El trabajo experimental se planteó para:

- a) Determinar las mejores condiciones de solubilización del mineral.
- b) Obtención de un compuesto de fósforo con características de fertilizante y composición estable, y
- c) Separación del aluminio y el fósforo.

El material de trabajo utilizado para realizar estas pruebas fué el siguiente:

Crisoles de porcelana para las calcinaciones que se efectuaron en un horno eléctrico de mufla, regulado con pirómetro termostático. Las lixiviaciones se hicieron en vasos de precipitado de varias capacidades; para las filtraciones se empleó un embudo de Büchner de 6 cm. de diámetro con vacío de trompa de agua y papel filtro de velocidad media; secado en

estufa eléctrica con termo-regulador de contacto. Las pruebas de hidrólisis a alta presión se realizaron en un reactor de 450 ml. construido de acero inoxidable 316, equipado con termómetro metálico (0 a 400 °C) y válvula de seguridad, calentado exteriormente por un cilindro con resistencia eléctrica.

En el boletín No. 3 de la TVA (31) se encontró que las fosforitas con alto contenido de aluminio pueden utilizarse para la fabricación de fertilizantes, si el material calcinado es atacado con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico y se neutraliza el filtrado con amoníaco, para secar, finalmente el producto obtenido. Pasado algún tiempo se encontró que no es reversible la reacción, ya que el fertilizante se encuentra en presencia de nitratos, condición en la cual no le afecta el aluminio.

#### a). - SOLUBILIZACION.

Las primeras diez y siete pruebas se efectuaron para determinar el tamaño máximo de partícula del mineral que puede atacarse a velocidades industriales de reacción, el tiempo y la temperatura mínimos de calcinación, el consumo mínimo de ácidos sulfúrico y nítrico, temperatura y tiempo mínimos de lixiviación y la concentración máxima a la que puede trabajarse con ellos sin que se dificulte la separación del residuo. Los resultados se encuentran indicados en la tabla No. 2

Las dos primeras pruebas indican que la mejor molienda es la de 10 mallas, pues en el residuo se pierde casi igual cantidad de  $P_2O_5$  cuando el material está molido a 100 mallas. En la operación industrial es menor la inversión en máquinas para molienda gruesa, además de ser

menor el gasto de energía.

En estas mismas pruebas se puede ver que cuando el volumen de la solución de los ácidos es menor de 200 ml. por cada 100 g de mineral crudo, disminuye rápidamente la velocidad de filtración, y que en exceso de ácidos, si se efectúa el ataque a 80°C, se disuelve prácticamente todo el fosfato de aluminio contenido en la muestra.

Las pruebas números 3 y 4 indican que aún cuando se invierta la concentración relativa de los ácidos se logran igualmente buenos resultados de disolución, ya que el pentóxido de fósforo perdido en el residuo es casi el mismo a las pruebas anteriores; además no influye desfavorablemente bajar la temperatura de calcinación a 600 °C.

En las pruebas No. 5 y No. 6 se elevó a 100 °C la temperatura de calcinación pero no se disolvió la mayor proporción de fosfato que el disuelto en pruebas anteriores.

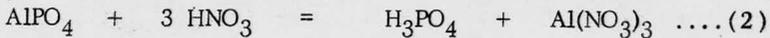
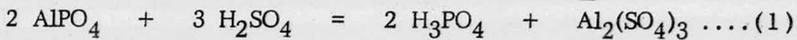
Con el objeto de comprobar si es necesario calcinar el mineral para disolver el fósforo y el aluminio contenidos, se corrieron las pruebas 7 y 8. A pesar de conocerse ya la molienda óptima bajo el punto de vista económico, para la prueba 8 se usó material finamente molido. El peso y el análisis del residuo lavado y seco de la lixiviación acusan altas pérdidas de  $P_2O_5$  por lo que es conveniente la calcinación previa del mineral.

Para determinar si es la densidad de la solución de los ácidos o la formación del gel de sílice por ataque a mayor temperatura, lo que determina la velocidad de filtración, se hicieron las pruebas 9, 10 y 11, que indican que la densidad de la solución es el factor determinante.

La prueba 12 indica que a temperatura de 525 °C no se recupere

ra el fosfato de aluminio en forma satisfactoria, pues se pierden 35% de  $P_2O_5$ . Las pruebas 13 y 14 indican que la disolución con un solo ácido y a baja temperatura, no son efectivas.

Finalmente se hicieron tres pruebas, con la misma molienda, el mismo tiempo de calcinación a igual temperatura y en condiciones análogo de temperatura de lixiviación para investigar el tiempo mínimo necesario para que complete la disolución y determinar el consumo mínimo de ácidos. La prueba No. 15 indica que no se hace un buen ataque cuando se disminuye la cantidad de ácido. Esto es, la disolución debe hacerse con las cantidades de ácidos que se obtienen por cálculo según las siguientes reacciones:



Por comparación de las pruebas 16 y 17 se llega a la conclusión de que la reacción necesita 16 minutos para completarse en términos prácticos.

En resumen, la información que se obtiene de la serie de pruebas realizadas, es -10 mallas, temperatura de calcinación 600 °C, temperatura de lixiviación 80 °C con agitación continua, consumo estequiométrico de ácidos y relación de 2, 3 ml. de solución ácida por gramo de sólido crudo.

La mezcla que se empleó en la disolución del mineral debe ajustarse, por dilución con agua, de manera que el licor de lixiviación no tenga un peso específico mayor de 1.40 ni menor de 1.37, pues con valores ma-

yores, la filtración es muy lenta (pruebas: 9, 10, 11, 12, 13 y 14) y las soluciones más diluidas resultando costosas para su concentración en la segunda parte del proceso.

Segunda parte del proceso. Neutralización de las soluciones ácidas con amoníaco y secado posterior.

Se neutralizó el líquido de la prueba No. 5 con 65 g de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; el precipitado seco obtenido pesó 128 g y analizó 11.6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Con el objeto de conocer el análisis por pentóxido de fósforo posible del fertilizante nitrogenado, se repitió la neutralización con otras tres pruebas, obteniéndose 13.0%, 15.7% y 10.6% en el producto seco.

El líquido filtrado de la prueba 9, se neutralizó con hidróxido de amonio (75g) y después se evaporó el agua a baja temperatura en corriente de aire. El residuo seco pesó 168 g. y dió 12.5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y 27.9% de  $\text{SO}_4$ .

Como se había mencionado antes, la mezcla de fosfatos de aluminio y amonio, en presencia de nitratos, no se insolubilizó en diez semanas que se conservaron las muestras, de manera que puede suponerse que el fósforo contenido en ellas es asimilable por las plantas, aún cuando el fertilizante permanezca almacenado algún tiempo antes de que se emplee.

Cuando se calculan en forma preliminar los costos del sulfúrico, nítrico y amoníaco para procesar una tonelada de mineral, el valor total de éstas tres substancias es muy próximo al del producto fertilizante y casi cerca de 90% del costo de fabricación (tabla No. 3), como el ácido nítrico sólo representa 72% del costo calculado, se considera que no es rentable el proceso investigado.

TABLA No. 2

PRUEBA	MINERAL CRUDO; 100 g (0.438 moles de $AlPO_4$ )																	
	CALCINACION				L I X I V I A C I O N								RESIDUO SECO		OBSERVACIONES			
	MOLIENDA en MALLAS	Tiempo en minutos	Temperatura en °C	Peso del Calcinado g	Acido Nítrico densidad ml = 1.39 g		Acido Sulfúrico				Tiempo Total de Ataque en minutos	Temperatura °C	Volumen Total de las Soluciones Acidas			Contenido de $P_2O_5$ g	Peso	
				moles	ml	densidad	g	moles				ml	Peso específico					
1	10	30	850	84	79.7	50	0.795	146.5	1.22	50	0.51	20	80	225	1.38	0.32	31	Residuo Blanco Rosado, Filtra bien Alta recuperación de fósforo.
2	100	30	850	83	79.7	50	0.795	83.7	1.5	50	0.51	20	80	190	1.41	0.33	31	Residuo Blanco Rosado, Filtra Lento, Alta Recuperación de fósforo.
3	10	60	600	83	63.8	40	0.635	175.8	1.22	60	0.612	20	80	225	1.39	0.38	32	Residuo Blanco Rosado, Filtra Bien. Alta Recuperación de fósforo de Magnetita.
4	10	30	600	82	95.6	60	0.953	117	1.22	40	0.408	20	80	225	1.37	0.25	31	Residuo Blanco Rosado. Filtra Bien. Alta Recuperación de fósforo.
5	10	90	1000	83	63.8	40	0.635	175.8	1.22	60	0.612	20	80	225	1.39	0.40	32	Residuo Blanco Rosado con algo de Magnetita. Filtra Bien. Buena Recuperación de Fósforo.
6	10	30	1050	82	79.7	50	0.795	146.5	1.22	50	0.51	20	80	225	1.38	0.10	31	Residuo Blanco Rosado con algo de Magnetita. Filtra Bien. Muy alta recuperación de fósforo.
7	10	-	-	-	95.6	60	0.953	99.5	1.31	40	0.408	20	80	225	1.38	8.02	50	Residuo Gris. Se forman grumos, Filtración Regular, Muy Baja Recuperación de Fósforo. Filtrado turbio.
8	100	-	-	-	79.7	50	0.795	146.5	1.22	50	0.51	40	80	200	1.28	8.20	51	Residuo Gris, se forman grumos. La solución filtra bien. Ataque Parcial. Líquido Cristalino.
9	10	40	650	83	94	59	0.936	84.6	1.61	59	0.602	60	60	206	1.48	0.45	32	Filtración Lenta.
10	10	30	600	85	74	46	0.73	33	1.61	23	0.235	30	40	110	-	-	-	No Filtra.
11	10	35	625	84	94	59	0.936	41	1.63	30	0.306	30	40	140	-	-	-	Filtración Muy Lenta. Solución Turbia. No se lavó el Residuo.
12	10	35	525	82	47	30	0.476	82	1.63	60	0.612	880	20	188	1.47	11.1	55	Filtra Lento. Se Recuperó 64% del Pentóxido de Fósforo.
13	10	35	625	83	-	-	-	164	1.63	117	1.194	30	40	164	1.45	5.65	48	La Recuperación de $P_2O_5$ fue de 81.6%. La Filtración es Lenta.
14	10	30	600	83	185	117	1.86	-	-	-	-	30	40	180	1.42	7.02	39	El Ataque es mejor que con Sulfúrico, pero la Filtración es Lenta.
15	10	40	650	83	50.5	32	0.508	93.7	1.22	32	0.327	20	80	230	1.36	3.34	34	La Recuperación del Fósforo es de 89.2%. Faltó Acido para la Disolución.
16	10	40	650	83	66.3	42	0.667	64	1.40	32	0.327	10	80	210	1.40	0.75	32	Filtración un Poco Lenta.
17	10	38	625	83	66.5	42	0.667	93.7	1.22	32	0.327	16	80	230	1.37	0.15	30	Buena Velocidad de Filtración Alta Recuperación de Fósforo.

## T A B L A No. 3

CALCULO DEL COSTO DE PRODUCCION ANUAL PARA UNA  
PLANTA UBICADA EN CHARCAS, S.L.P. (15 000 T/año).

CONCEPTO	DEMANDA	PRECIO UNITARIO	VALOR ANUAL EN PESOS M.N.	%
<b>MATERIA PRIMA:</b>				
a) Costo de extracción	15 000 T	\$ 33/T	495 000	
b) Flete promedio de caminos	15 000 T	\$ 21/T	315 000	
c) Amortización de Inversión previa.	10% de \$ 1 300.000	<u>8.65/T</u>	<u>129 750</u>	
		\$ 62.65/T	\$ 939 750	2.38
<b>REACTIVOS:</b>				
a) Acido nítrico	100% 6 585 T	\$4 307/T	\$ 28 361 595	
b) Acido sulfúrico	100% 6 585 T	\$ 268.8/T	1 770 180	
c) Amoníaco	(NH <sub>3</sub> ) 5 847 T	\$ 900/T	<u>5 262 300</u>	
			\$ 35 394 075	89.79
ENERGIA ELECTRICA	1 748 100 Kmh	\$ 0.20/Kwh	349 620	0.89
MANO DE OBRA	10 hombre/turno	\$ 35/turno	315 000	0.80
SUPERVISION (1. Ing. 1 Quim.)			156 000	0.40
<b>COMBUSTIBLE:</b>				
a) Diesel	390 m <sup>3</sup>	\$ 330/m <sup>3</sup>	128 000	0.33
b) Combustóleo	2 760 m <sup>3</sup>	\$ 117/m <sup>3</sup>	322 920	0.82
AGUA	10 500 m <sup>3</sup>	\$ 100/m <sup>3</sup>	10 500	0.02
<b>MANTENIMIENTO:</b>				
a) Equipo 10%			453 680	1.15
b) Construcciones 5%			10 500	0.02
DEPRECIACIONES			616 180	1.56
ADMINISTRACION			235 200	0.60
INTERESES DEL CAPITAL DE OPERACION			241 613	0.61
IMPREVISTOS			<u>250 000</u>	<u>0.63</u>
			\$ 39 423 038	99.99

Resumen. - Desde el punto de vista técnico es posible obtener un fertilizante constituido principalmente por fosfato y nitrato de amonio, el cual no se insolubiliza en presencia de compuestos de aluminio, pero cuya fabricación es incosteable debido principalmente al elevado costo del ácido nítrico que es necesario en el proceso.

b). - PRUEBA DE PRECIPITACION DE ALUMINIO POR HIDROLISIS.

Las pruebas de experimentación posteriores a las realizadas para la solubilización con mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, se orientaron para obtener una solución de ácidos sulfúrico y fosfórico con ión aluminio. Se escogió el ácido sulfúrico para disolver el fosfato de aluminio contenido en el mineral, pues debido a su bajo precio se cree que sólo con él es posible lograr un proceso económico.

Primeramente se investigaron las mejores condiciones para la solubilización del mineral con ácido sulfúrico, la cantidad de éste varió desde el gasto estequiométrico hasta el doble (o sea de 0 a 100% de exceso). La temperatura de la digestión fué de 40°C en unas pruebas y de 80°C en otras. La granulometría del mineral se ensayó a 700°C - 1000°C.

La regulación del ataque se hizo por determinación del fósforo que quedó sin disolverse en el residuo lavado de la lixiviación. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla No. 4.

De las pruebas No.18 a No.21, se deduce que no mejora la recuperación del fósforo cuando se calcina el mineral a más de 700°C.

Tomando en cuenta el porcentaje de fósforo que queda en los residuos No.22 y No.26, y los No.23 y No.25, la mejor temperatura de

TABLA No. 4

## DISOLUCION DEL MINERAL CON ACIDO SULFURICO.

Prueba	MINERAL CRUDO: 50 g. 0.219 moles de $AlPO_4$ - Temperatura de calcina- ción °C		ACIDO SULFURICO				Porcentaje de $P_2O_5$ en el residuo	Exceso de sulfúrico sobre el teórico T %
	Peso g	Moles	Volumen ml	Dens.	Temperatura			
18	1000	64	0.65	280	1.165	80	0.38	100
19	700	64	0.65	280	1.165	80	0.72	100
20	700	64	0.65	280	1.165	80	0.42	100
21	850	64	0.65	280	1.165	80	0.80	100
22	700	32	0.32	182	1.125	40	0.82	0
23	700	35.2	0.35	200	1.125	80	0.60	10
24	700	48	0.49	220	1.156	80	0.60	50
25	700	76	0.77	349	1.156	80	0.55	138
26	700	35.2	0.35	200	1.125	40	0.90	10
27	700	32	0.32	180	1.125	80	0.72	0

digestión es de  $80^{\circ}\text{C}$  (en todas las pruebas el ataque fué de 20 minutos).

De la observación general de análisis por el fósforo del residuo de todas las pruebas de la Tabla No. 4, es posible suponer que para la disolución del fosfato aluminico, no se requiere exceso de ácido sulfúrico - - del que indica la reacción química (1).

Las pruebas que se programaron a continuación, tienen como - constantes las siguientes:

Molienda .....	-10 mallas
Temperatura de calcinación ....	$700^{\circ}\text{C}$
Tiempo de ataque.....	20 minutos.
Temperatura de digestión.....	$80^{\circ}\text{C}$
Cantidad de ácido.....	3 moles de $\text{H}_2\text{SO}_4$ - para dos moles de - - $\text{AlPO}_4$ .

Para determinar las condiciones en que debe realizarse la hidrólisis del sulfato de aluminio que se encuentra en solución, se variará la - concentración de la variscita disuelta y el ácido sulfúrico. Cuando se varíe la relación sulfúrico-fosfórico, se agregará la cantidad necesaria de ácido sulfúrico de concentración conocida, y cuando se deba aumentar la concentración de fosfórico, se logrará ésto por evaporación.

Estas pruebas se realizaron en el reactor de acero inoxidable - ya antes mencionado, el cual se recubrió interiormente de plomo, pues - - hubo fuerte corrosión de la solución sobre el asiento de la llave de purga- (pruebas: 28, 29 y 30). El revestimiento impide que puedan realizarse experiencias a más de  $250^{\circ}\text{C}$  pues a esta temperatura empieza a fundir el --- plomo.

TABLA No. 5

## PRUEBAS DE PRECIPITACION POR HIDROLISIS

Prueba Núm.	Conc. de la solución				Condiciones de Hidrólisis			Precipitado		Observaciones
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g	moles	AlPO <sub>4</sub> g.	moles	Volumen ml.	minutos	°C	Peso g.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g.	
28	55.66	0.568	45.92	0.376	200	15	150	0.466	0.15	Hubo marcada corrosión del reactor.
29	12.25	0.013	10.1	0.083	44	12	150	0.466	0.15	El precipitado dá 32.2% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Se colocó el frasco dentro del reactor.
30	12.25	0.013	10.1	0.083	44	60	200			En un frasco gotero dentro del reactor.
31	67.4	0.687	52.75	0.432	230	200	150	15.2	4.52	Reactor con recubrimiento interior del plomo.
32	134.8	1.38	105.5	0.865	100	100	200	18.0	5.22	Precipitó 34% de la suma de los contenidos de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
33	268.3	2.74	211.0	1.73	920	100	200	19.6	6.08	Precipitó 37% de la suma de los contenidos.
34	257.9	2.63	211.0	1.73	920	120	200	20.0	7.0	Precipitó 38% de la suma de los contenidos.
35	257.9	2.63	211.0	1.73	920	240	200	28.0	9.12	
36	515	5.25	211.0	1.73	920	240	200	32.0	17.2	
37	1031.	10.51	211.0	1.73	920	60	190	48.0	22.08	
38	460	4.7	105.5	0.765	460	120	190	84.0	3.5	El precipitado es un sulfato de plomo.
39	920	9.4	105.5	0.865	460	120	200	160.4	10.4	Hubo corrosión del forro de plomo del reactor.
40	120	1.315	105.5	0.865	460	120	240	41.0	13.9	

Explicación de los resultados de las pruebas que se encuentran en la Tabla No. 5:

Las pruebas 28, 29 y 30 fueron hechas para tratar de obtener un precipitado de hidróxido o sulfato básico de aluminio, empleando soluciones de concentración igual a la que se obtiene en la lixiviación normal del mineral calcinado. En la prueba 29 se obtuvo medio gramo de precipitado blanco granular, que al microscopio parecía ser alúmina beta; el análisis químico dió 32.2% de  $P_2O_5$  por lo que debe tratarse de algún fosfato de aluminio.

En la prueba No. 31, con solución que contenía 5% de exceso de ácido sulfúrico sobre el necesario para la disolución del mineral, se obtuvo 15.2 g de precipitado, el cual contuvo gran proporción de pentóxido de fósforo. La No. 32, se realizó con solución diluida a la mitad de la concentración de la prueba anterior, en lugar de permanecer 200 minutos la solución dentro del reactor, se disminuyó a 100 minutos y se elevó la temperatura, el precipitado obtenido fué de la tercera parte del total de contenidos de fósforo y aluminio en la solución. Por otra parte, el pentóxido de fósforo se conservó en proporción similar al del precipitado de la prueba anterior.

Para investigar la influencia del tiempo sobre la hidrólisis se proyectaron las pruebas 33 y 34. Se empleó solución de concentración aproximadamente al 25% de la original. El tiempo de la prueba 34 fué 20% más prolongado que el de la prueba 33 y el precipitado pesó 2% más. Se considera que la hidrólisis ocurre antes de hora y media después de iniciado el calentamiento del reactor. El contenido de  $P_2O_5$  en los precipita-

dos es similar.

Se realizó la prueba 35 para determinar si prolongando el calentamiento era posible redissolver el pentóxido de fósforo precipitado. Disminuyó aproximadamente 3% comparado con la prueba anterior, pero no comparativamente al porcentaje de pentóxido en los precipitados correspondientes a las otras pruebas.

La prueba 36 se hizo para investigar si aumentando la concentración de sulfúrico en la solución disminuía el porcentaje de fósforo en el precipitado. Los resultados fueron negativos, ya que subió el pentóxido de fósforo a 53.5%.

En la prueba 37 se duplicó el ácido sulfúrico de la prueba 36 y se disminuyó el tiempo a la cuarta parte. Aumentó el peso de precipitado - pero contiene 46% de pentóxido de fósforo.

Para la prueba 38 se elevó la concentración de ácido sulfúrico a 500 gramos por litro (densidad = 1.4).

Se obtuvo una gran cantidad de precipitado, 84 gramos con bajo porcentaje de fósforo. Sin embargo, el precipitado era sulfato de plomo -- obtenido por corrosión del revestimiento del reactor. En la prueba 39 se duplica la concentración de sulfúrico de la prueba anterior, manteniendo -- constantes las concentraciones de  $P_2O_5$  y  $Al_2O_3$  en solución. También se -- obtuvo gran cantidad de precipitado, no cristalino sino amorfo, formado -- principalmente por sulfato de plomo. Estas altas concentraciones de sulfúrico ( 1.4 ) no pueden emplearse en el reactor y no parecen favorecer la -- hidrólisis de compuestos de aluminio exentos de fósforo.

La última prueba de éste tipo, la No. 45, repite aproximadamen

te las condiciones de la 32 con diferencia de que se trabajó a una temperatura más elevada. Pudo separarse mayor cantidad de fósforo y aluminio del contenido en la solución, que en la prueba No. 32, pero con 5% más de pentóxido de fósforo.

Como en ninguna de las pruebas citadas pudo lograrse la separación entre el fósforo y el aluminio, se consideran agotadas las posibilidades de hidrolizar los fosfatos y sulfatos de aluminio, para precipitar hidróxido o sulfato básico de aluminio, a temperatura entre 100°C - 240°C en solución sulfúrica.

#### c). - PRUEBAS DE VOLATILIZACION POR TOSTACION CLORURANTE.

Pohlé y Croasdale (32) descubrieron que elevando la temperatura a 1050°C durante una tostación clorurante era posible volatilizar comercialmente el oro, la plata, el cobre y el plomo, en forma de cloruros. En este proceso se carga una mezcla de mineral, sal y azufre en la zona caliente de un horno rotatorio; la volatilización se inicia a 750°C y termina en unos 60 minutos. Este proceso es teóricamente aplicable a todos los minerales que no contengan el metal al estado nativo (elemental o metálico), sin importar cuales sean los constituyentes de la ganga.

En el proceso de Deville se carga una mezcla de alúmina y carbón en una retorta y se calentaba en atmósfera de gas y cloro; posteriormente también se agregó sal a la carga de la retorta para formar el doble cloruro de aluminio y sodio. El cloruro de aluminio y sodio. El cloruro de aluminio que se volatilizaba se recuperaba por condensación y de él se obtenía aluminio metálico por reducción con sodio.

El cloruro de aluminio es un sólido blanco cristalino que volati

liza sin fundir entre 181 y 195°C. Una de las reacciones más importantes - del cloruro de aluminio anhidro es la isomerización de hidrocarburos parafínicos, como la conversión de n-butano en isobutano, o de n-propano en isopropano, reacciones de suma importancia en la síntesis de combustibles de alto número de octano.

En las siguientes pruebas se intenta destilar cloruro de aluminio. En la prueba No. 41 se atacaron 50 gramos de mineral calcinado a 650°C - con 25 gramos de HCl en solución, encontrándose que el ácido fosfórico de saloja al clorhídrico, debido a su mayor punto de ebullición, con lo que se obtiene de nuevo fosfato de aluminio.

Las pruebas subsiguientes de la número 42 a la número 55, se proyectaron con la finalidad de separar el aluminio contenido en el mineral, por vía seca, mediante una tostación clorurante en atmósfera reductora. Pa ra lograr ésto se agregó en todas las cargas 4 gramos de carbón vegetal - pulverizado. El agente clorurante fué sal común molida a 100 mallas.

Para evitar pérdidas por proyección mecánica de la carga al -- decrepitar la sal durante el calentamiento, se cubrió el crisol con una tapa perforada.

La regulación química de las operaciones se realizó por análisis del residuo contenido en el crisol. De ser posible la separación del aluminio, se harían pruebas de acidulación del residuo con ácido sulfúrico para obtener un superfosfato.

A continuación se da la Tabla No.6 donde se resumen los resul tados obtenidos.

Explicación de los resultados de la Tabla No.6:

TABLA No. 6

PRUEBAS DE TOSTACION CLORURANTE

Prueba Núm.	CARGA		CALCINACION		RESIDUO			PORCENTAJE DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ELIMINADA
	MINERAL CALCINADO 50 g.	NaCl	Tiempo minutos	Temperatura en °C	Peso g.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g.	
	ALPO <sub>4</sub> : 0.264 moles (32.19 g)							
	NaCl necesario: 0.792 moles							
	gramos	moles						
42	38	0.65	240	800	75.8	18.45	11.82	13.5
43	38	0.65	120	900	74.7	18.40	11.45	16.3
44	38	0.65	120	1000	68.0	18.45	10.0	26.8
45	38	0.65	240	1000	67.0	18.20	9.80	28.3
46	45	0.77	120	1000	73.2	17.75	8.23	39.8
47	45	0.77	120	700	92.5	18.55	12.70	7.1
48	45	0.77	240	700	93.0	18.50	12.70	7.1
49	60	1.028	240	1000	86.0	17.10	8.38	38.7
50	60	1.028	120	1000	87.1	17.55	8.30	39.3
51	19	0.326	120	1000	63.0	18.0	11.77	8.61
52	45	0.77	180	1000	73.0	17.60	8.15	40.4
53	45	0.77	240	1000	72.5	17.15	8.15	40.4
54	45	0.77	180	900	100.0	18.45	9.80	28.3
55	38	0.65	180	900	105.1	18.50	10.35	24.3
56	20	0.343	180	950	106.0	18.50	12.03	12.0

Las pruebas números 42, 43, 44 y 45 tienen por objeto fijar - - aproximadamente el tiempo y la temperatura a las que se realiza la volatilización. A 100°C se logra volatilizar el máximo de aluminio, notándose que a 800°C, aún en largos tiempos, se separa 13.5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Duplicando el tiempo de calentamiento en la prueba 45 y manteniendo la temperatura a - - 1000°C aumenta 1.5% más la alúmina que se volatiliza respecto a la prueba anterior.

La cantidad de cloruro de sodio que se agregó en estas pruebas es menor que la que se obtiene por el cálculo según la reacción:



El pentóxido de fósforo obtenido en el residuo de la prueba 45 - analizó 27.1%; en el fertilizante obtenido por adición de ácido sulfúrico a - este residuo, el porcentaje de  $\text{P}_2\text{O}_5$  bajaría a 15%, por lo que no se considera que 27% en el residuo es el mínimo admisible, ya que no tiene mercado un fertilizante con menos fósforo.

Las pruebas 46, 47 y 48 se realizaron para conocer el efecto - de agregar la cantidad estequiométrica de sal. En las dos pruebas donde el calentamiento llegó a 700°C la eliminación de alúmina es mínima, pero en la prueba 46, calentando a 100°C se eliminó casi 40% de la alúmina contenida originalmente en el mineral. El residuo analiza 24.2% de pentóxido de fósforo.

Con la finalidad de conocer el efecto de un exceso de sal se -- hicieron las pruebas 49 y 50, no lográndose ninguna mejoría en los resultados. Para comprobar definitivamente el efecto del NaCl se hizo la prueba 51

con poco reactivo. En todos los casos se nota que la alúmina es directamente proporcional a la cantidad de sal, alcanzándose el máximo con la cantidad estequiométrica.

Para conocer el tiempo de reacción a  $1000^{\circ}\text{C}$  y con la cantidad determinada antes, de  $\text{NaCl}$ , se realizaron las pruebas 52 y 53. Los resultados fueron: si se aumenta 50 y 100% el tiempo (de la prueba 46) de calentamiento se elimina 40.4% de alúmina, esto es 0.6% más que el mejor resultado obtenido antes.

Como el proceso de recuperación industrial sería ineficiente con esos bajos porcentajes de separación de la alúmina del mineral, se realizaron tres pruebas más, con cantidades variables de cloruro de sodio y adición de  $\text{CaO}$ , para investigar si el desprendimiento de  $\text{AlCl}_3$  quedaba parcialmente impedido por la formación de un silicato de sodio de punto de fusión máxima a  $1000^{\circ}\text{C}$ . La cal se añadió con objeto de abrir el punto de fusión de la mezcla de silicatos obtenidos en las reacciones del proceso. Se trabajó a 900 y  $950^{\circ}\text{C}$ , durante 180 minutos, en la Número 54, se agregó la cantidad teórica necesaria de cloruro de sodio y 30% del peso de éste, como cal viva. Se eliminó 28.3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que es inferior al de la prueba No. 52.

En seguida se hizo una prueba con 83% de la sal necesaria y 66% del peso de ésta, de óxido de calcio. El residuo obtenido es comparable al de la prueba 44, con menor tiempo pero realizada a  $1000^{\circ}\text{C}$ , en vez de  $900^{\circ}\text{C}$ .

En la última prueba, con gran exceso de cal y 45% del  $\text{NaCl}$  necesario, es muy bajo el porcentaje de alúmina eliminada. Esta prueba es

comparable con la 42.

Resumen. - No es posible disminuir la alúmina contenida en el mineral variscita por la volatilización del  $\text{AlCl}_3$ , cuando se emplea como agente clorurante la sal común. Los mejores resultados obtenidos son del orden del 40% de eliminación de alúmina, quedando cantidad suficiente de ésta en la carga calcinada, para hacer reversible la reacción de solubilización del fósforo por medio del ácido sulfúrico.

Por carecer el laboratorio donde se hizo el trabajo de investigación, de elementos para experimentación con gas cloro, no fué posible intentar separar el aluminio según el proceso de Deville. Teóricamente es posible obtener mejores resultados usando este gas que con el cloruro de sodio, pero las condiciones específicas para el tratamiento de la variscita deben ser investigadas por la vía experimental".

## VI. - USOS Y APLICACIONES INDUSTRIALES.

### U S O S

Por lo general la variscita al igual que las rocas fosfóricas no se vende en su estado natural, sino que se sujeta a un proceso de concentración tal como lavado y tamizado, y frecuentemente flotación con un secado posterior para reducir su contenido de humedad hasta 3-4%.

Cierta cantidad de humedad es de importancia porque afecta la facilidad con que los fosfatos pueden molerse; el límite máximo varía dependiendo del tipo de fosfatos (4).

Algunas veces las rocas fosfóricas, entre ellas la variscita, se calcinan tanto para eliminar la materia orgánica como el agua.

Los principales usos de la variscita y minerales fosfóricos se pueden dividir en los grupos siguientes:

1. - Para uso directo como fertilizante después de una fina molienda.
2. - Para fabricación de fertilizantes que contengan al fósforo en forma soluble, tales como los superfosfatos (formados de la adición de ácido sulfúrico a los fosfatos naturales).
3. - Para la fabricación de fósforo elemental, ácido fosfórico y sus sales.
4. - Para diferentes usos, tales como la preparación de alimento para aves de corral, usos metalúrgicos y para relleno de fertilizantes mezclados.

El tratamiento químico de los minerales fosfóricos tiene por objeto la conversión del fosfato tricálcico insoluble, a la forma  $(Ca(H_2PO_4)_2)$

que es la más conveniente para la asimilación de la planta.

Los fertilizantes fosfóricos pueden ser:

1. - Solubles en agua ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ )
2. - Solubles en citrato de amonio ( $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$ )
3. - Solubles en ácidos fuertes ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

Los fertilizantes fosfóricos se deben vender bajo la garantía de tener cierto contenido de fosfato asimilable (es la suma de fosfato monocalcico soluble en agua y fosfato dicálcico soluble en citrato de amonio) (27).

Para visualizar mejor el empleo de la variscita como fertilizante, es necesario tener en cuenta que los abonos o fertilizantes son materias que contienen en forma aprovechable uno o varios elementos nutritivos que son esenciales para el crecimiento de las plantas y sirven de suplementos alimenticios a las plantas de los suelos agrícolas y hortícolas.

En el caso concreto de la variscita, ésta como se indicó anteriormente, es un fosfato de aluminio dihidratado ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la cual procesándola debidamente puede proporcionar el fósforo, que forma parte de los elementos nutritivos mayores y entra en la constitución de diversos compuestos orgánicos de las plantas tales como el ácido nucleico y los fosfolípidos (fosfátidos).

La insuficiencia de fósforo impide la síntesis de éstos compuestos con la consiguiente disminución en la actividad de división celular y de la producción de semillas. El fósforo en forma de fosfatos, actúa también como la coenzima de la zimasa, sistema que cataliza la reacción que da como resultado alcohol etílico y dióxido de carbono a partir de determinados azúcares.

El desarrollo de las raíces y la pronta madurez de las cose-

chas dependen del fósforo ( 1 ).

### APLICACIONES INDUSTRIALES.

La variscita además de tener importante uso como fertilizante, - puede tener diversas aplicaciones industriales, ya que puede ser una fuente de fosfatos, los cuales son obtenidos del fósforo elemental y tal como se - mencionó, éste puede obtenerse por medio del procedimiento del horno eléc- trico.

Se puede obtener a partir de la variscita fósforo elemental del - cual son hechos algunos fosfatos químicamente puros, tales como el fosfato disódico usado en la industria de la seda; el fosfato monocálcico que se em- plea junto con el bicarbonato de sodio para el reblandecimiento de aguas y en la manufactura del vidrio.

Los fosfatos de sodio se usan para obtener compuestos desin--- crustantes para las calderas; el fosfato monosódico se agrega a algunos - - polvos de levadura; los fosfatos de amonio sirven como fertilizantes; el fos- fato monocálcico se emplea como fertilizante y se obtiene tratando la fosfo- rita o fosfato cálcico natural con ácido sulfúrico:



La mezcla resultante del fosfato y el yeso se vende como super- fosfato de calcio.

También se fabrica actualmente un fertilizante que contiene el - triple de fósforo, para ello se trata el fosfato cálcico natural molido con - ácido fosfórico al 70%. El producto obtenido se denomina corrientemente -- superfosfato triple.

Calentando fosfato monosódico a 700°C y enfriando rápidamente - se obtiene una sal (hexametafosfato sódico), conocido comercialmente con el nombre "calgon" y usado para depurar el agua dura.

Los fosfatos son usados también en productos cerámicos, en las bebidas, en cementos dentales, fotograffas, etc.

El ácido fosfórico se emplea en la refinación del azúcar para - blanquearla y también para eliminar los óxidos de fierro en la industria de pinturas.

Como nota ilustrativa es interesante mencionar que durante la - 2a. guerra mundial, fué producida una cantidad considerable de fósforo para emplearlo en bombas incendiarias.

#### USO DE LOS FOSFATOS EN LA DUREZA DE LAS AGUAS .

Las aguas duras contienen sales en disolución y debido a ello se caracterizan por no hacer espuma al contacto con el jabón.

Estas sales son principalmente carbonatos de calcio y magnesio, que reaccionan con los reactivos detergentes para formar precipitados, los cuales se depositan en la ropa disminuyendo su duración y causando rayas - y decoloración.

Es conveniente por lo tanto, eliminar éstas sales, y uno de los compuestos muy útil para éste propósito es el fosfato trisódico.

#### USO DE FOSFATOS EN LAS DESINCRUSTACIONES DE LAS CALDERAS.

Es muy importante económicamente el tratamiento de las aguas para el uso en las calderas de vapor.

Desde que en la producción de vapor solamente se utilizan porciones volátiles del agua, cualquier otra clase de sales que entren a la caldera como impurezas solubles son desechadas y forman gradualmente una costra sedimentaria en los tubos, que reduce la eficiencia de la caldera. Estas costras son de dos tipos en general: las "blandas" o costras de carbonato y las "duras" o costras de sulfato. Debido a su densidad y estructura éstos depósitos constituyen excelentes aisladores que evitan el paso del calor del combustible para el calentamiento del agua. De lo expuesto anteriormente se nota que ésta aplicación de los fosfatos para eliminar las desincrustaciones de las calderas, es también importante.

#### USO DE LOS FOSFATOS EN COMPUESTOS REFRACTARIOS.

Las sales de sodio y amonio del ácido fosfórico son empleadas como ingredientes en un gran número de compuestos refractarios.

#### USO DE LOS FOSFATOS Y ACIDO FOSFORICO EN FOTOGRAFIA.

Las sales del ácido fosfórico se usan extensamente en productos fotográficos; los fosfatos disódicos y trisódicos así como el fosfato monopotásico y el fosfato de plata, son las sales más usadas.

También se utilizan en cantidades menores fosfato monosódico de uranio, bario, manganeso y vanadio.

El ácido fosfórico libre se emplea en el "proceso de anilina" para la reproducción de negativos.

## USO DE LOS FOSFATOS Y DEL ACIDO FOSFORICO EN PRODUCTOS DE VIDRIO Y CERAMICA.

Los principales usos del ácido fosfórico en las industrias del vidrio y de cerámica son para lentes ópticos, opacos y ornamentales, vidrios esmaltados y porcelana china.

Aunque la cantidad de materiales fosfáticos es relativamente pequeña comparada con el consumo total, los fosfatos juegan un papel importante dando a los productos de éstas industrias ciertas propiedades físicas aprovechables.

Lentes ópticos. - El anhídrido fosfórico ha sido usado con alguna extensión en lentes ópticos, pues les comunica las propiedades convenientes de baja dispersión y alto índice de refracción (33).

Vidrios opacos y translúcidos. - El adelanto moderno en la iluminación eléctrica y la demanda de luces indirectas o difusas ha sido la causa del crecimiento de la industria de vidrios opacos y translúcidos.

Se usan como agentes opalescentes la cantidad de huesos, fosfatos puros, el guano, magnesio, silicatos, fluoruros de calcio y magnesio, etc.

Vidrios esmaltados. - El fosfato tricálcico en la forma de ceniza de huesos tiene un extenso uso en las industrias de vidrios esmaltados y porcelana.

## USO DEL ACIDO FOSFORICO EN BEBIDAS.

Con pocas excepciones, todas las bebidas contienen cierto porcentaje de ácido.

Sin la adición de éste, las bebidas hechas con sabores naturales o artificiales carecen de esa cualidad de "acritud" que los consumidores --

encuentran tan agradable.

De los ácidos usados en la actualidad, solamente el fosfórico es aceptado como ingrediente saludable de las bebidas dulces como limonadas, naranjadas y refrescos; además, se usan pequeñas cantidades de ácido fosfórico para impartir un ligero sabor ácido a las conservas y jaleas fabricadas en gran escala.

#### ACIDO FOSFORICO EN CEMENTOS DENTALES.

El ácido fosfórico es ampliamente usado como uno de los constituyentes de los cementos dentales.

Sin tomar en cuenta los ingredientes que intervienen en pequeñas cantidades y tomando en cuenta solamente los principales, se pueden dividir en dos clases:

1. - Cementos de oxifosfato, que son principalmente oxifosfato de zinc.
2. - Cementos de sílice, que están compuestos de silicatos de aluminio y fosfatos básicamente, y con pequeñas cantidades de cal, magnesio, potasa y carbonato de sodio.

#### ACIDO FOSFORICO EN EL REBLANDECIMIENTO DE AGUAS POTABLES.

Después que las aguas han sido reblandecidas con cal, se le añade ácido fosfórico, calculando 0.7 gr. por 3.7 lts. de agua ablandada; para quitar cualquier exceso de alcalinidad, la mitad de carbonatos presentes se convierten en fosfatos solubles, y el  $\text{CO}_2$  líquido se combina con los carbonatos restantes para producir bicarbonatos. Así la pureza residual de

las aguas reblandecidas con cal, es materialmente reducida y la eficiencia de la arena de los filtros sigue manteniéndose.

#### ACIDO FOSFORICO COMO AGENTE ANTICORROSIVO.

La prevención de la corrosión de las superficies de fierro y -- acero expuestas a oxidaciones anormales y aún a oxidaciones ordinarias, es un problema en donde se ha gastado mucho tiempo y efectuando numerosas -- investigaciones.

El uso del ácido fosfórico como agente antipermeable al orñ, fue propuesto por Coslett (1907), y éste proceso modificado y mejorado poste--- riormente, contiene el principio fundamental sobre el cual se basan la ma--- yor parte de los métodos.

La aparición de éste proceso ha hecho posible sustituir partes de fierro y acero de maquinarias y equipos donde se usaban solamente cobre, -- bronce o algún otro metal resistente a la corrosión.

Esta proceso es particularmente aplicable a piezas de automóvil, artillería, máquinas de escribir, etc.

También se puede emplear con éxito en toda clase de máquinas, -- sierras, instrumentos dentales y otros numerosos objetos, sin dañar o afec--- tar sus propiedades físicas. Otra ventaja de éste proceso es que los poros -- del metal tienden a llenarse con la capa fosfática y así algunas veces piezas mal vaciadas, que pudieran de otra manera descartarse, pueden volver a -- utilizarse sometiéndolas al tratamiento anticorrosivo con el ácido fosfórico.

El ácido fosfórico también tiene aplicación en el proceso de re--- finación de la azúcar, debido a que se emplea para blanquearla.

Se utiliza también en los procesos de fermentación y cultivo de levaduras, y en la industria de la seda para aumentar su densidad.

## VII. - CONCLUSIONES.

Debido a la utilización de la variscita como materia prima para la obtención de los fertilizantes y a su empleo para obtener fósforo y de -- ahí diversos fosfatos y ácido fosfórico, resulta evidente la gran importancia que tiene éste mineral tanto en la industria de fertilizantes como en las demás aplicaciones industriales que se mencionaron anteriormente para los fosfatos y el ácido fosfórico.

De acuerdo con esto, vale la pena iniciar un trabajo de investigación exhaustiva para seleccionar dentro de los procesos de aprovechamiento de variscita el más adecuado, o bien efectuar a dichos procesos las modificaciones pertinentes que permitan encontrar el método más adecuado para el aprovechamiento óptimo del mineral.

Aquí en el país, que se encuentra pasando por una gran crisis -- económica, bien vale la pena dedicar atención a los procesos para el aprovechamiento de la variscita, y seleccionar el más adecuado para llevarlo a la práctica.

La realización de éste proyecto será vista con agrado por parte de las autoridades, ya que actualmente México importa grandes cantidades de materia prima para la fabricación de fertilizantes y que satisfacen solamente un 60% de las áreas de riego.

Se importa también una gran cantidad de substancias que tienen -- que ver con el aprovechamiento de la variscita y que se encuentran descritas en la Tabla 1.

La importación de todas éstas substancias contribuyen a dismi---nuir la economía nacional.

## APROVECHAMIENTO DE LA VARISCITA

DESCRIPCIÓN	1962		1963		Valor S/Kg.
	Kilogramos	Pesos	Kilogramos	Pesos	
Roca fosfórica	28 211 300	15 724 972	199 256 253	24 683 856	0.12
Superfosfato	6 618 339	5 674 023	6 056 406	4 740 596	0.78
Abono de origen	50 853 668	41 057 022	54 070 598	33 326 545	0.62
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16 988 242	21 717 858	3 583 182	4 220 996	1.18
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	316 167	672 117	122 213	357 673	2.93
Fósforo blanco	9 437 073	52 347 689	11 151 083	58 705 373	5.25
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	274	4 387	865 859	808 746	0.93
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11 159	36 162	268 937	163 613	0.61
Bauxita en Br	7 363 293	4 808 234	5 999 500	2 703 911	0.45
Fosfato de calcio	1 737 178	4 300 319	2 153 438	5 262 417	2.45
Al(OH) <sub>3</sub>	1 018 702	1 957 450	924 567	1 971 339	2.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 861 705	4 952 963	22 835 417	25 823 549	1.13
NaAlO <sub>2</sub>	127 064	265 041	219 460	448 324	2.04
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4 219	13 978	21 418	25 867	1.20
AlCl <sub>3</sub>	28 430	157 710	119 871	347 679	2.80
Cemento refractario de aluminio	21 166 448	16 899 539	20 307 311	11 129 280	1.17
Lingotes, barras de aluminio.	15 920 756	100 548 131	9 076 712	55 442 254	6.11
Materiales de uso industrial	7 192 032	53 854 725	14 519 549	88 466 277	6.09
Artículos varios	- - - - -	- - - - -	- - - - -	- - - - -	23.70

La mejor forma de eliminar éstas importaciones es instalando -- una planta nacional para el aprovechamiento de la variscita y minerales fosfatados que permita obtener los fertilizantes necesarios para la demanda del país, y si no todas las substancias descritas en la Tabla, por lo menos de berían obtenerse las que se importan en mayor cantidad y ver disminuídas o canceladas las importaciones de estas substancias que contribuyen a perjudicar la economía del país.

La realización del proyecto de aprovechamiento de variscita producirá fertilizantes adecuados que permitirán obtener mejores cosechas y -- proporcionar una mejor alimentación a la población.

Nuevos procedimientos, nuevas técnicas y el uso de otros reactivos, podrán ser tal vez, la solución para el aprovechamiento de la variscita

Encauzando las investigaciones posteriores hacia el uso de algunos agentes complejantes que impidan la reversión, o bien la separación del fósforo del aluminio por medio del cloro gaseoso, o bien por la aplicación de algunas resinas de intercambio de iones que sean selectivas para cada uno -- de estos dos elementos, se podrá en un futuro muy próximo aprovechar al -- máximo la variscita.

También como ya se vió anteriormente, la variscita se encuentra distribuída ampliamente por todo el mundo, y pueden aprovecharse los yacimientos mundiales de variscita para obtener fertilizantes que contribuyan a -- disminuir el hambre mundial.

No hay que olvidar que además de su principal uso como fertili--zante, la variscita se puede emplear para obtener fósforo y fosfatos que tienen diversas aplicaciones en gran cantidad de industrias.

## VIII. - BIBLIOGRAFIA.

- ( 1 ) Enciclopedia de la Tecnología Química.  
Epinefrina - Fertilizantes. Tomo 7. Vol 7.  
Ed. Uteha (1962).
- ( 2 ) Breithaupt; J. *Chemie U. Phys.*, 60 308 (1830).
- ( 3 ) Schaller, U. S. *Geol. Sur. Bull.* 610, 56 (1916).
- ( 4 ) Johnstone, S. J., & Johnstone, M. G.  
"Minerals for the Chemical and Allied Industries".  
J. Wiley & Sons, Inc; New York. (1961).
- ( 5 ) Pantoja, A. J. "Informe Geológico sobre los Fosfatos  
Alumínicos de la Herradura". Instituto de Geología de  
la Universidad Nacional Autónoma de México.  
Méx. 25 de octubre de 1963.
- ( 6 ) Frantisek, C., and Slanky, E. "X - ray powder study  
and thermal investigation of  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  minerals".  
*Acta Universal Carolinae, Geol.* #1<sup>4</sup>; 1<sup>2</sup>- 31 (1965).  
Chemical Abstracts, 16040 d, 63 (1965).
- ( 7 ) Gucwa, J., Pelezar, A., and Wieser, T. *Bull. acad.  
polon. sci., Sér. sci., Chim., géol. et géograph.*  
8, 37-43 (1960). Chemical Abstracts, 18209 a, 54  
(1960).
- ( 8 ) Bouska, V.; Povondra, P.; Tichy, L. "Variscite and  
Wavellite from Kolodeje and Luznici-Hosty (southern  
Bohemia). *Acta Univ. Carol., Geol.* 13-24 # 1 (1969).  
Chemical Abstracts, 101507 d, 64 (1971).
- ( 9 ) L. J. C. "Java phosphates". *Mineralogical Chemistry.*  
Vol. 32 (1938). Chemical Abstracts, 57332, 32 (1938).
- (10) Rospravy, C. A. "Variscite and barrandite from  
Trenice near Zbiroh" *Mineralogical Abstracts* 5,  
281 (1929). Chemical Abstracts 53727, 28 (1934).
- (11) Machatschki, F. "Formation of minerals in the  
phosphate deposits of Drachenhöhle near Mixnitz  
(Styria)". *Centr. Mineral Geol.* 1929 A, 321-2.

- (12) Poznyak, V. O. "Variscite in a gold ore deposit of Western Chukotka". Mineralogical and Geological Chem, 29188 c, Vol. 69 (1968).
- (13) Zagruzina, I. A.; Poznyak, V. O.; Tsvetkov, L. P. "Discovery of variscite in Chukotk". Dokl Akad Nauk 179 (4) 945-6, (1968). Chemical Abstracts, 4263k 69 (1968).
- (14) Blanchard, F. N.; Denahan, S. A.; Quart, J. F. "Variscite from the Hawthorn formation". Acad. Sci. 29 (3), 163-70 (1966). Chemical Abstracts, 4264 m 69 (1968).
- (15) Esper, S. L. "The mineralogy and Paragenesis of the Variscite Nodules from Near Fairfield" (Utah). The American Mineralogist. Vol. 27, # 5, May (1942).
- (16) Clarke, "Geoquímica de los Fosfatos". 515-526 (1924).
- (17) Sterret 889 (1911).
- (18) Dana, E. S. "Textbook of Mineralogy". J. Wiley & Sons. Inc. N. Y. (1932).
- (19) Martínez Kraus Violeta. "Trabajos de Investigación sobre el Aprovechamiento de la Variscita". Facultad de Ciencias Químicas U. N. A. M. (1966).
- (20) Lindberg, M. L. and Pecora, W. T. "Phosphate minerals from the Sapucaia pegmatite mine, Mines Gerais". Bol. soc. Brasil. geol. 7 No.2, 5-14 (1958). Chemical Abstracts, 4025 b, 53 (1959).
- (21) Koch, S. and Sarudi, I. "The Hydrous basic Aluminum phosphates of Zeleznik" (Vashegy) Slovakia. Acta Mineral Petrog. 16 (1), 3-10 (1963). Chemical Abstracts, 2829 c, 61 (1964).
- (22) Halbach, P. "Phosphorus content of iron ores from Moncorvo (Portugal)". Erzmetall, 24(2), 70-4 (1971). Mineralogical and Geol. Chemistry, 128877 m, 74 (1971).
- (23) Kittrick, J. A. and Jackson, M. L. "Application of solubility-product principles to the variscite Kaolinite system". Soil sci. soc. am., proc. 19, 455-7 (1955). Chemical Abstracts, 3688 c, 50.

- (24) Deming, M. E. and Cate, W. E. "Preparation of Variscite". Soil sci, 95 (3), 206-8 (1963). Chemical Abstracts, -- 331 a, 61.
- (25) Ignatova, L. I. Karpova, L. N. and Zniltsova, I. G. "Synthesis of minerals of the aluminio phosphate group". Georkhimiya 11, 1355-63, (1965). Chemical Abstracts 1691 f, 64 (1966).
- (26) Barton, C. J., "Photometric Analysis of Phosphate Rock", Anal. Chem. 20 1069 (1948).
- (27) Association Official Agricultural Chemists. "Official and Tentative Methods of Analysis". Washington (1945).
- (28) Obregón, A. "Métodos Modificados para el análisis industrial de Menas de Fósforo". Instituto de Geología de la UNAM. Méx. (1964).
- (29) Hillebrand. "Applied Inorganic Analysis, Ed. Wiley. 2a. Edición (1953).
- (30) "Análisis de Roca Fosfórica por medio de Resinas cambiadoras de Iones. Fac. de Ciencias Químicas UNAM. (1972).
- (31) Hignett, T. P.; Siegel, M. R.; Kelso T. M. and Meline R. S. "Utilization of High Aluminio Phosphate ore from the Florida Leached-zone". Chemical Engineering Tennessee Valley Authority Boletín No. 3 Wilson Dam. Alabama. Aug. (1957).
- (32) Croasdale, S.; "Volatilization of Metals as Chlorides" Eng. Mining Journal Aug. 29 (1903).
- (33) Hovestadt, H. "Jena Gloss and its Scientific and Industrial Applications" Págs. 9-10 (1922).



QUIMICA

TESIS DE GUADALAJARA, S. A.

Se imprimen y se  
mecanografian en  
maquinas IBM

Tel. 586-11-43 586-24-58

Dirección: Payta 771

Col. Lindavista

Atras Cine Futurama