



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**LIXIVIACIÓN DEL HIERRO CONTENIDO EN UNA BARITA
UTILIZANDO ÁCIDO CLORHÍDRICO.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA:
FÉLIX DAVID MÁRQUEZ DE LA CRUZ**

CIUDAD DE MÉXICO, a 26 de Octubre 2019





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor JOSÉ ANTONIO BARRERA GODINEZ
VOCAL: Profesor ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN
SECRETARIO: Profesor BALBINA OJEDA RAMÍREZ
1er. SUPLENTE: Profesor BENJAMÍN BELTRÁN FRAGOSO
2º SUPLENTE: Profesor FRANCISCO JAVIER GARIFAS VÁSQUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
Laboratorio 212. Edificio D. Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:
Dr. JOSE ANTONIO BARRERA GODÍNEZ

Supervisor técnico:
Dr. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

SUSTENTANTE:
FÉLIX DAVID MÁRQUEZ DE LA CRUZ

ÍNDICE

Lista de tablas	09
Lista de figuras	10
1.- Introducción	13
Extracción de barita en México	14
2. Producción de barita y sus compuestos	16
2.1 Extracción	16
2.2 Trituración	16
2.3 Concentración	16
2.4 Secado	17
2.5 Molienda	17
2.6 Envase	17
3. El bario	18
4. Consumo y aplicaciones de la barita	19
5. Contaminación y daños asociados a la barita	20
6. Problemática	21
7. Objetivo	23
8. Antecedentes	24
8.1 Historia de la barita	24
8.2 Propiedades químicas de la barita	24
8.3 Propiedades físicas de la barita	25
8.4 Propiedades para la recuperación de barita	25
8.5 Proceso Hidrometalúrgico	25

8.6 Lixiviación ácida	26
8.7 Mecanismos de transporte en la lixiviación	26
8.8 Efecto de variables sobre el transporte de masa	30
9. Procedimientos experimentales	32
9.1 Obtención y preparación de la muestra	32
9.2 Dispositivo experimental de lixiviación ácida	33
9.3 Prueba de suspensión de sólidos	34
9.4 Medición de cambio de pH al contacto con agua	34
9.5 Colorimetría cualitativa	35
9.6 Pruebas preliminares	35
9.7 Lixiviaciones cinéticas	35
9.8 Efecto de la concentración de ácido clorhídrico	36
9.9 Efecto de la velocidad de agitación	36
9.10 Efecto de la temperatura	36
9.11 Lixiviaciones factorialmente diseñadas	37
9.12 Factores y valores de los niveles empleados	39
9.13 Ejecución de pruebas factoriales	41
9.14 Estimación de los efectos principales	42
10. Resultados y análisis de resultados	43
10.1 Cambio de pH al contacto con agua	43
10.2 Lixiviaciones cinéticas	44
10.3 Efecto de la concentración de ácido clorhídrico	44

10.4 Efecto de la velocidad de agitación	48
10.5 Efecto de la temperatura	49
10.6 Pruebas factorialmente diseñadas	52
10.7 Efectos de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre la agitación total	53
10.8 Efectos de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre el pH final	55
10.9 Efectos de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre el potencial	56
10.10 Efectos de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre la conductividad	57
11.- Conclusiones	58
12.- Bibliografía	59
13.- Apéndices	62
14.- Apéndices II	66

Lista de Tablas

Tabla 1. Variables independientes y sus niveles de aplicación	39
Tabla 2. Ejecución y arreglo de experimentos factorialmente diseñados	40
Tabla 3. Prueba de contacto de la barita con agua de la llave	43
Tabla 4. Mediciones experimentales para la primera lixiviación	44
Tabla 5. Lixiviación cinética	45
Tabla 6. Mediciones experimentales para la lixiviación cinética 3 a diferentes tiempos	48
Tabla 7. Mediciones experimentales para la lixiviación cinética 4 a diferentes tiempos	50
Tabla 8. Resultados de los experimentos factorialmente diseñados	52
Tabla 9. Cálculo de desviación estándar en las muestras lixivaciones	62
Tabla 10. Cálculo de desviación estándar en puntos centrales	62
Tabla 11. Cálculo de desviación estándar para prueba 7	63
Tabla 12. Estimación de desviación estándar ponderada	63
Tabla 13. Efecto de las variables independientes sobre la concentración de hierro	66
Tabla 14. Efecto de variables independientes sobre la concentración [HCl]	67
Tabla 15. Efecto de las variables independientes sobre la temperatura	67

Lista de figuras

Figura 1.- Participación del grupo de minerales no metálicos en el valor de la producción nacional en 2017	14
Figura 2.- Volumen y valor de producción de la barita a nivel nacional	15
Figura 3.- Perfil de concentraciones para el Fe ₂ O ₃	27
Figura 4.- Perfil de concentraciones para Fe ₂ O ₃ contenido en el mineral de barita	30
Figura 5.- Dispositivo experimental que consta de un reactor agitado con control de la temperatura y velocidad de agitación	34
Figura 6.- Prueba de colorimetría, apreciación de distintos tonos de color naranja para pruebas de colorimetría	46
Figura 7.- Efecto de la concentración de ácido clorhídrico (0.1M) y (0.5M) sobre el pH y la conductividad	47
Figura 8.- Efecto de la velocidad de agitación (250rpm) y (300rpm) sobre el pH y la conductividad	49
Figura 9.- Efecto de la temperatura (40°C) y (50°C) sobre el pH y la conductividad	51
Figura 10.- Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre la agitación total	53
Figura 11.- Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre el cambio de pH final	54

Figura 12.- Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre
el potencial 55

Figura 13.- Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre
la conductividad 57

Resumen

La barita (BaSO_4) es un mineral que se encuentra en la naturaleza como masas cristalinas de colores: blanquecino, verdoso, grisáceo o rojizo. El lustre es vítreo, la dureza 3 y la gravedad específica es de 3.5 a 4.5. Los minerales asociados son frecuentemente la goethita y hematita.

En este trabajo se buscó remover el hierro contenido en un mineral de barita por medio de una lixiviación ácida y mediante el uso de experimentos factorialmente diseñados. Esto involucró la obtención y preparación de las muestras del mineral de barita, seguida de la caracterización de este, posteriormente se realizaron pruebas de lixiviación tipo cinético; y finalmente, a partir de los resultados obtenidos, se aplicó un diseño factorial, el cual sirvió para determinar los efectos de las principales variables independientes del sistema sobre la concentración de hierro, el pH final, el potencial redox y la conductividad

Se encontró que, al aumentar la concentración de ácido, la temperatura y la velocidad de agitación, dentro de los rangos previamente estudiados, se puede incrementar la recuperación de hierro. Por lo anterior, se concluye que el empleo de una lixiviación con ácido clorhídrico es selectiva y viable para la remoción del hierro contenido en el mineral de barita.

1. Introducción

La barita es un mineral no metálico cuya fórmula química es BaSO_4 . Es conocida también como baritina o espato pesado, siendo unas de sus principales características el ser un material inerte, no tóxico y que tiene un alto peso específico, llegando éste a ser de hasta 4.5 g/cm^3 , siendo ésta última característica de donde proviene su nombre del griego *baros* que significa pesado. Encabeza a un grupo mineralógico conformado por la barita misma, celestita, anglesita y anhidrita.

El color va de transparente al blanco, pasando por rosa pálido, azul, amarillo y rojo amarillento, dependiendo de las impurezas que contenga. Muy comúnmente forma una solución sólida, en diferentes proporciones, con la celestita; por lo que, la fórmula más común es $(\text{BaSr})\text{SO}_4$ y dependiendo de la combinación del Ba y Sr es la densidad del producto, aumentando a mayor concentración de bario. Durante la década de los 90, el mercado mundial de la barita fue inundado por exportaciones chinas e indias a bajo precio, lo que forzó el cierre de numerosos productores de Estados Unidos, Europa Occidental y Japón. Pese a ello, no faltan nuevos proyectos de explotación, como los de MI Great Britain Ltd. en Escocia, Compañía Minera Sarda (Cominsur) y Minersa en Almería. Se prevé una tendencia creciente en la demanda mundial de barita durante los próximos años, pero desplazándose paulatinamente de Estados Unidos hacia la CEI¹, Sureste asiático y Sudamérica y sin que se alcancen los niveles de consumo de la década de los 20. China ha emergido como el principal exportador de barita en el mundo con 2 a 3 millones de toneladas anuales, le sigue Marruecos (300 mil toneladas anuales) y Turquía (120 mil toneladas anuales). Estados Unidos es el principal importador (1 a 2 millones de toneladas anuales) principalmente de

¹ CEI es la Comunidad de Estados Independientes, supranacional compuesta por diez exrepúblicas soviéticas.

China (89%), India (8%) y otros (3%). Otros importadores son Alemania (250 mil toneladas anuales), Reino Unido (100 mil toneladas anuales), Venezuela (150 mil toneladas anuales) y Japón (100 mil toneladas anuales) [1].

Extracción de Barita en México

Actualmente, la región minera con mayor potencial productor de barita en México, se encuentra en Nuevo León, aportando el 93.3% de la producción nacional, el cual prácticamente se destina en su totalidad a la exploración de la cuenca de Burgos en Tamaulipas. Aunque, existen evidencias de presencia de barita en otros estados como Sonora, Chihuahua, Colima, Guerrero, Jalisco, Michoacán, Puebla, San Luis Potosí, Sinaloa y Zacatecas. Para México, la barita es el octavo mineral no-metálico económicamente más importante, como se ve en la Figura 1.

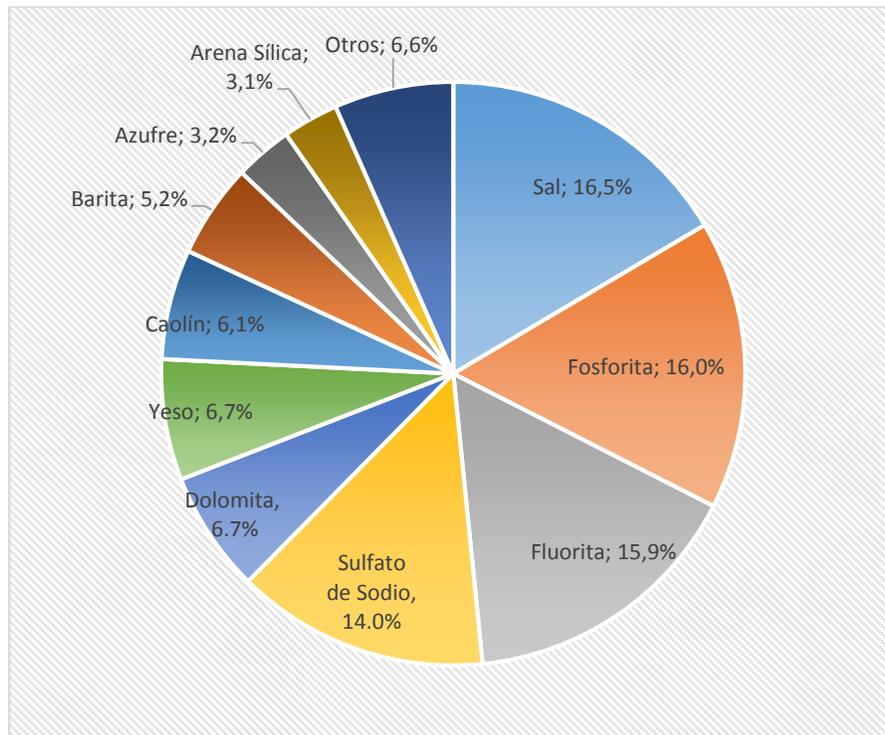


Figura 1. Participación del grupo de minerales no metálicos en el valor de la producción nacional en 2018 [2].

De acuerdo con datos del INEGI, la producción de barita aumentó de 156 mil 854 toneladas, en 2017, a 359 mil 912 toneladas, en 2018, lo cual representa un incremento de 129.5% y así el valor de la producción pasó de 355 millones de pesos en el año 2017 a 774 millones de pesos en el año 2018 [2], ver Figura 2.

VOLUMEN Y VALOR DE LA PRODUCCION DE BARITA



Figura 2. Volumen y valor de producción de la barita a nivel nacional

El mayor productor nacional de barita es la empresa Baramin que en 2018 produjo 245 mil toneladas. En tanto, otro productor de este mineral ubicado en Sonora produjo 40 mil 407 toneladas. En el caso nacional, la mayor parte del consumo de barita corresponde a los sectores de la perforación de pozos petroleros, en la industria química básica y pinturas, cargas en papel, caucho, etc. En 2017, la industria de 1ª transformación se abasteció de bario (en % contenido) en el 54,2% en forma de barita, el 37,1% de carbonato, el 5% de sulfato y el 3,7% restante de óxidos, cloruros, metal y whiterita [3].

2. Producción de barita y sus compuestos

Los procesos empleados para la obtención de barita o algún otro de sus compuestos dependen en gran parte de la fuente de extracción. A continuación, se mencionan en forma general algunos procedimientos para su obtención.

2.1 Extracción

Se realiza por minado subterráneo utilizando el sistema de tumbe sobre carga. La extracción de mineral se lleva a cabo a través de contrapozos a niveles de acarreo. El acarreo interior en mina después de las tolvas se conduce en carro minero hasta el tiro de extracción general a superficie. Del mineral quebrado o tumbado se extrae solamente una tercera parte, quedando el resto para continuar con el tumbe del bloque. El mineral quebrado restante se extrae hasta que los cortes lleguen al nivel superior [3].

2.2 Trituración

Se lleva a cabo con trituradoras de quijada y/o cono y usualmente se utilizan cribas vibratorias en el circuito, en parte para maximizar la eficiencia de la trituración y para reducir la producción de ultrafinos. Se tiene también un circuito de trituración secundaria con el propósito de homogeneizar los tamaños de partícula antes de la separación gravimétrica [4].

2.3 Concentración

La barita triturada se clasifica en mesas concentradoras donde se diferencian concentrados, medios y colas, este proceso puede ser repetido hasta tres veces. Los concentrados pasarán a un secador rotatorio, los medios a las mesas concentradoras y finalmente al secador rotatorio y las colas a la presa de jales y al área de terreros [4].

2.4 Secado

Se realiza mediante secador rotatorio, en el cual se introducen tanto los medios como los concentrados con el objeto de reducir la humedad y asegurar el libre flujo de material en los pasos subsecuentes [4].

2.5 Molienda

La molienda del mineral se realiza mediante molino de martillos, para tener un mejor control del tamaño de la partícula. Por otra parte, la molienda es útil para ajustar al tamaño a las necesidades y especificaciones del consumidor [4].

2.6 Envase

La barita molida se almacena en silos para cargar tracto camiones de 28 toneladas y realizar el embarque a granel o apoyado por de una ensacadora, para el llenado de sacos de 50 kilos; para su posterior embarque.

Aunque el carbonato de bario se considera insoluble en agua, se convierte lentamente en sulfato cuando se agita con una solución de ion sulfato. Si el sulfato soluble es yeso (CaSO_4) o sulfato de magnesio (MgSO_4), se precipitan a su vez los aniones y los cationes respectivos. En la industria ladrillera, el sulfato de magnesio y el yeso presentes en la arcilla o en el agua empleada para amasarla forman una espuma blanca sobre la superficie del ladrillo al secarlo antes de la cocción. Esto se debe a la difusión de sal soluble hasta la superficie y a su cristalización durante el secado. Si se añade carbonato de bario a la arcilla antes de amasarla con agua, durante el amasado y el secado ocurrirá una reacción con los sulfatos que impide la formación de espuma en el ladrillo [4].

3. El bario

El bario ocupa el lugar 18 en mayor abundancia en la corteza terrestre, la cual contiene el 0.04%, valor intermedio entre el calcio y el estroncio, otros metales alcalinotérreos. El bario metálico se oxida rápidamente con el aire y forma una película protectora grisácea que evita que siga la reacción. Se corroe rápidamente cuando está expuesto al aire húmedo y puede llegar a inflamarse. Reacciona fuertemente con agua, es muy soluble en ella, más que el estroncio y el calcio, pero menos que el sodio. Como es muy reactivo, sólo se encuentra formando compuestos que se obtienen de la minería y por conversión de dos minerales de bario más importantes:

- 1) El sulfato de bario, barita o baritina (BaSO_4) es el principal mineral y contiene 65.79% de óxido de bario. Es un mineral muy común de la clase de los sulfatos y del tipo AXO_4 , donde X es un elemento de los halogenuros y A la sal del compuesto. Frecuentemente aparece junto con la calcita y el cuarzo. Los cristales son generalmente tabulares paralelos a la base, a veces tienen el aspecto de cristales alargados. Por lo general, se encuentra formando una solución sólida dependiendo de la combinación, como otros metales de la familia II. La barita forma parte del grupo mineralógico conformado también por la celestita, anglesita y anhidrita.
- 2) El carbonato de bario o witherita (BaCO_3), también es denominado espato pesado contiene un 72% de óxido de bario. Al calcinarlo se reduce a óxido de bario o ceniza negra que al tratarse con agua caliente sirve de material base para otros compuestos. El óxido de bario se puede obtener al quemar bario y es un sólido blanco e higroscópico (BaO). Sin embargo, comúnmente se forma a través de la descomposición de sales de bario como el carbonato de bario (BaCO_3). Cuando se pone en contacto con agua, el óxido de bario se convierte en hidróxido de bario [5].

4. Consumo y aplicaciones de la barita

El principal uso de la barita en México y en el mundo es en la perforación de pozos petroleros, en promedio el 95% de la producción se destina a esta actividad, por consiguiente, la producción de barita depende directamente de los planes de exploración de esta industria. El 5% restante lo consume la industria de la pintura (pintura para automóviles) y las salas de rayos X.

También, la barita es usada para incrementar la densidad de los fluidos de perforación, usualmente estandarizada a una densidad mayor. Los polvos de barita natural son químicamente inertes, de fácil dispersión, baja abrasión y excelente resistencia contra el calor y la corrosión, tienen baja absorción de aceite, actúan como agente texturizante en pinturas sin el riesgo de dañar su esplendor. Por su parte el sulfato de bario precipitado consta de partículas ultrafinas, es de gran pureza y actúa como dispersor de pigmento en sistemas coloreados e incrementa la productividad de estos pigmentos. Es un mineral barato, limpio, relativamente suave y constituye aproximadamente el 40% de los constituyentes del lodo de perforación. Posee un color claro y alto brillo (90%). La baja absorción de aceite y la capacidad de mojado por aceites le permiten ser usada como relleno y agente pesado en componentes acústicos, adhesivos y artículos deportivos. En la fabricación de vidrio se usa el óxido de bario, en la que actúa como fundente, oxidante y decolorante y dando al vidrio un acabado más brillante y de mayor claridad. La barita también absorbe radiación gama y puede reemplazar la carga en escudos nucleares [8].

5. Contaminación y daños asociados a la barita

Altas cantidades de Bario pueden encontrarse en suelos y en los alimentos, como son los frutos secos, algas, pescados y ciertas plantas. La cantidad de Bario que es detectada en la comida y en agua generalmente no es lo suficientemente alta como para afectar la salud. Sin embargo, sí afecta a la gente que trabaja en la industria del bario y que se encuentra permanentemente expuesto al mineral, principalmente por respirar aire que contiene sulfato de bario o carbonato de bario. El óxido de bario es nocivo por inhalación y por ingestión. Se recomienda mantener lejos del alcance de los niños y en caso de contacto con la piel, lavarse inmediata y abundantemente con agua. El óxido de bario es un irritante. Si entra en contacto con la piel o los ojos o si es inhalado, puede provocar dolor y enrojecimiento. Sin embargo, es mucho más peligroso cuando se ingiere. Puede causar náusea y diarrea, parálisis muscular, arritmia cardíaca e incluso provocar la muerte. En caso de ingestión se debe recibir atención médica inmediatamente. Muchos vertederos de residuos peligrosos contienen ciertas cantidades de bario que ciertamente afectan a quienes viven cerca de ellos y están expuestos a respirar el polvo, tener contacto con la piel, por comer tierra o plantas o beber agua que está contaminada con bario. Los efectos sobre la salud del bario dependen de la solubilidad de sus compuestos. Los compuestos del bario que se disuelven en agua pueden afectar la salud humana. La toma de gran cantidad de bario que es soluble puede causar parálisis y en algunos casos provocan la muerte. Incluso cantidades púvulas de Bario soluble en agua pueden causar en las personas dificultad al respirar, incremento de la presión sanguínea, arritmia, dolor de estómago, debilidad en los músculos, cambios en los reflejos nerviosos, inflamación del cerebro y el hígado, daño en los riñones y el corazón. Sin embargo, no se ha demostrado que el bario cause cáncer en las personas ni que cause infertilidad o defectos de nacimiento [7].

6. Problemática

El sulfato de bario es un sólido que se adiciona a los fluidos de perforación para incrementar la densidad, con objeto de evitar que el gas, aceite o agua presentes en las formaciones permeables, invadan el barreno. Además, ayuda a prevenir el derrumbe de las paredes del pozo, al permitir el control de presión hidrostática de las columnas de fluido y lo cual depende de la densidad de la barita adicionada y de la longitud de la columna hidrostática. El uso de la barita en los pozos petroleros ha tenido una serie de complicaciones; luego de una expansión de la extracción petrolera, observada desde enero de 2009 a septiembre de 2015. Como efecto de la crisis del 2007, se inició una tendencia descendente en el consumo de barita que impactó los niveles de recaudación en un 40%; disminución en la que interactuaron tanto la adopción de cambios legislativos emprendidos en el sector, como la caída de los precios de los metales en el mercado mundial [8]. No es casualidad que el descenso en la producción de petróleo sea un factor dominante para la caída de la producción de barita, dado que Petróleos Mexicanos (Pemex) apenas produjo 1.623 millones de barriles diarios de crudo en enero de 2019, su nivel más bajo en 40 años. En noviembre de 1979, la petrolera mexicana producía 1.615 millones de barriles de petróleo diarios, de acuerdo con datos de la Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH). Un mes después, Pemex elevó su producción a 1.652 millones de barriles diarios. En su comparación anual, la compañía produjo 15% menos crudo durante enero de 2019, es decir, 286,000 barriles diarios menos (menos barriles que en 2018). Al contrastar la producción con diciembre, se aprecia que su plataforma productiva descendió 5% [8]. Debido a esto, urge encontrar una alternativa para aprovechar la barita de grado petrolero convirtiéndola en un producto cuyo valor sea superior y con un mayor mercado. Esto se podría resolver, si la barita se blanqueara para poder ser utilizada en la industria de las pinturas, papel, construcción o farmacéutica.

No obstante, los desechos del proceso para blanquear barita, u otros minerales, producidos por los procesos convencionales típicamente son muy dañinos para el ambiente; y peor aún porque frecuentemente no se tiene un buen manejo de estos residuos. En los últimos años se ha desarrollado un proceso llamado Despojo Galvánico con la PiroConversión (DGPC) para la eliminación del hierro contenido en soluciones acuosas impuras, tanto sintéticas como industriales y de diversas fuentes. Inclusive a nivel laboratorio, se ha demostrado que se puede recuperar el hierro en forma de hematita de muy alta pureza. El despojo galvánico acoplado con la piroconversión permite evitar la formación de estos residuos nocivos para la naturaleza y lograr la recuperación de hierro en forma de hematita, la cual puede ser reutilizable para obtener acero. Esto puede dar lugar al desarrollo de un proceso sustentable de aprovechamiento de la barita, basado en un blanqueamiento, para resolver el problema de su escasa utilización, en vista de una industria petrolera en decadencia.

Aunque no se han desarrollado procesos industriales para la barita, se tienen muchas alternativas de blanqueamiento por medios ácidos que ya se aplican industrialmente para otros minerales; tales como, la caolinita, las arcillas e inclusive minerales aluminíferos. La gran desventaja de estos procesos es el destino inapropiado de los residuos ricos en hierro. Por lo tanto, dado que se dispone del proceso (DGPC) para recuperar el hierro que se libera durante la lixiviación, ahora es posible explorar el blanqueamiento de la barita para aumentar su valor en el mercado, al mismo tiempo que se evita la disposición de residuos ferríferos al ambiente y produciendo óxido de hierro como producto secundario. Esta idea sustenta el desarrollo de este proyecto experimental que permitirá determinar las condiciones óptimas para la lixiviación del hierro contenido en una barita y que es el tema de esta tesis.

7. Objetivo

El principal propósito de este trabajo es la remoción del hierro contenido en un mineral de barita, mediante un proceso de lixiviación con ruta ácida, factorialmente diseñado, para lograr el blanqueamiento de la barita de un modo ambientalmente sustentable, este objetivo se logrará al desarrollar las siguientes actividades:

- Investigar y determinar el efecto de las variables que tienen una gran influencia en el proceso de lixiviación del mineral de barita
- Realizar una extracción selectiva de hierro mediante el empleo de un experimento factorialmente diseñado con el fin de encontrar las condiciones adecuadas para la extracción de hierro.

8. Antecedentes

En el presente capítulo se presenta la historia de la barita, sus métodos de recuperación y otros conceptos importantes para comprender la importancia de este mineral.

8.1 Historia de la Barita

Los griegos conocían bien las peculiaridades de la Barita. Su nombre deriva del griego “barys” = pesado. La evolución histórica de su uso ha seguido al progreso tecnológico. En la Edad Media, al triturar el mineral, se descubrió su luminosidad, y los alquimistas la llamaron “la piedra filosofal de Bolonia”. Por esta propiedad, que deriva del color blanco del mineral puro, se usó primero en el sector de la fotografía. En los primeros años del siglo XX, de hecho, se empezó a aplicar capas finísimas de polvo de Barita como fondo del papel fotográfico para darle brillo. En los años siguientes, se han aprovechado las propiedades del mineral para producir pigmentos blancos para pinturas, pinturas en polvo, hidro pinturas lavables, materiales plásticos, gomas, colas, adhesivos, estucos y masillas [9].

8.2 Propiedades químicas de la barita

La barita es un sulfato de bario que contiene, en estado puro, el 59% de bario, el 27% de oxígeno y el 14% de azufre. Es fácil de diferenciar de otros minerales por su fácil exfoliación en forma de paralelepípedos, su insolubilidad y falta de efervescencia en los ácidos, pero sobre todo por su alta densidad, poco frecuente en minerales no metálicos. Tiene un brillo vítreo con tendencia al nacarado y se puede rayar fácilmente con la navaja. En ocasiones es incolora, pero también puede presentar tonalidades blanquecinas o diversamente coloreadas, que van del amarillo miel, pasando por el rosado, hasta el azul celeste [10].

8.3 Propiedades físicas de la barita

La barita se presenta habitualmente cristalizada, relleno de filones y tapizando geodas, formando parte de la ganga de yacimientos hidrotermales asociada a menas metálicas (galena, pirita, esfalerita, fluorita, calcita, cuarzo...); en yacimientos sedimentarios e incluso biogénica, habiéndose detectado incluso en meteoritos. También puede aparecer masivo, distinguiéndose de otros minerales similares por su elevada densidad y por sus característicos cristales tubulares, gruesos, normalmente formando agrupaciones en forma de rosetas, a veces con forma pseudo-hexagonal, formados por una combinación de cristales dispuestos como las hojas de un libro abierto, donde el crecimiento de los cristales parte de una arista compartida y éstas se van abriendo formando un haz divergente y pocas veces en cristales prismáticos. Son muy frecuentes los agregados de cristales paralelos, con cristales en forma de hoja, más raramente cristales aislados. Estos cristales pueden alcanzar un tamaño considerable, alcanzando a veces un tamaño decimétrico, aunque éstos suelen ser menos perfectos conforme mayor es el tamaño [11].

8.4 Procesos para la recuperación de barita

En la mayor parte del mundo, la barita se obtiene por medio de beneficio físico, es decir, por medio de procesos tales como la extracción, molienda, flotación y concentración gravimétrica.

8.5 Procesos Hidrometalúrgicos

Los procesos de lixiviación están relacionados con la disolución química de los concentrados, o de la mena que se está procesando para formar una solución que contenga a los metales que han de recuperarse. Tal lixiviación puede hacerse de forma selectiva, a fin de separar los elementos deseados del material no deseado, el cual queda como producto no soluble.

Desde el punto de vista económico, es importante establecer las condiciones de lixiviación en las que se disuelvan los elementos deseados, tan rápidamente como sea posible. La temperatura, la concentración del reactivo y la agitación son algunas de las principales variables controlables que influyen en el régimen de lixiviación. Al emplearse un proceso de lixiviación para extraer un metal, es necesario tener en cuenta las características que debe tener el agente lixivante; éste debe ser de bajo costo, debe tener capacidad para disolver selectivamente al metal deseado, se debe conseguir y manipular con facilidad y no debe corroer el equipo [12].

8.6 Lixiviación ácida

La lixiviación ácida es un proceso efectivo, pero no es selectivo. La lixiviación de hierro asociado con mineral de barita no disuelve más del 35% de la barita, por lo que es, necesario frecuentemente emplear una concentración mayor del agente lixivante. Comúnmente se emplean HNO_3 , HCl o H_2SO_4 . A nivel industrial, regularmente, se emplea principalmente el H_2SO_4 , los otros ácidos anteriormente mencionados son tan efectivos como el ácido sulfúrico, pero son más caros, lo cual limita su uso [13].

8.7 Mecanismos de Transporte de Masa en la Lixiviación

Los procesos de lixiviación ocurren en etapas o mecanismos de los cuales uno o más pueden ser controlantes. Para una partícula de un mineral que contiene hierro, por ejemplo, hematita, y está completamente liberada de la barita, los mecanismos participantes, (ver flechas en la Figura 3) pueden ser:

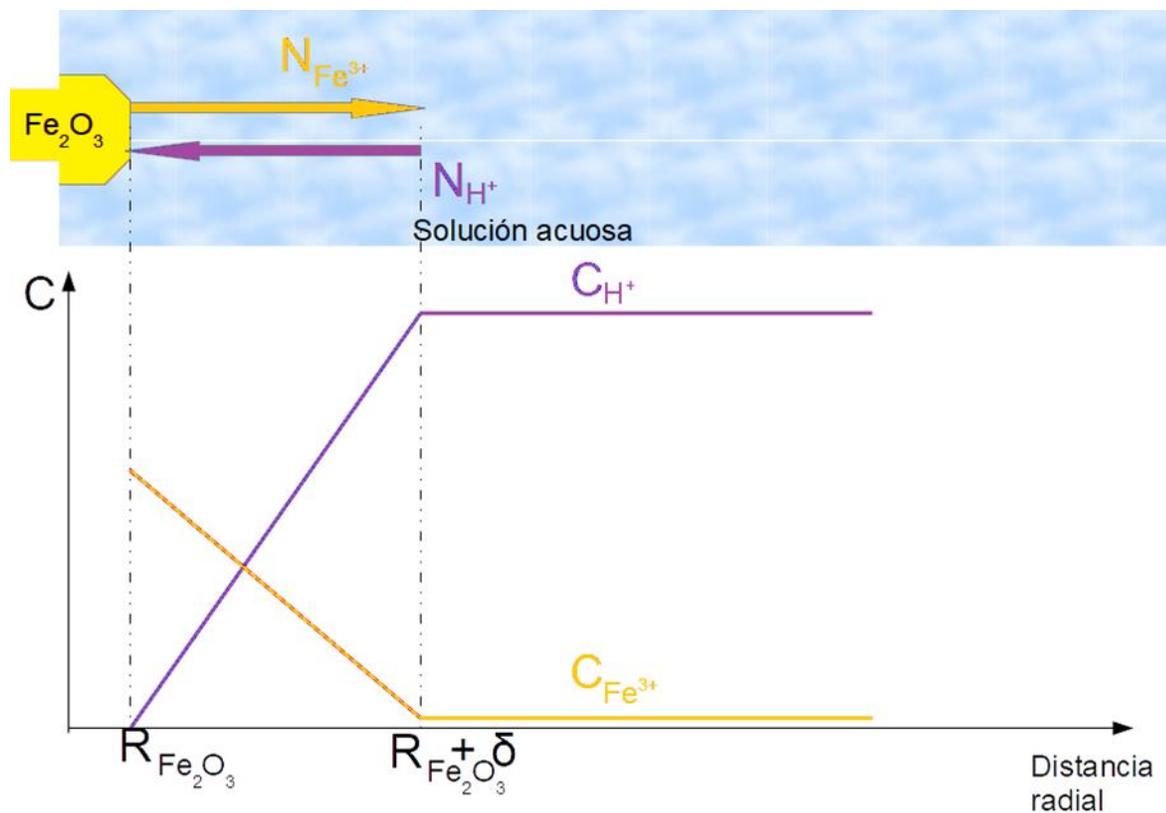


Figura 3. Perfil de concentraciones para el Fe_2O_3

1. **Transporte del reactivo** a través de la solución para ponerse en contacto con la partícula que contiene hierro, desde el seno de la disolución hasta la superficie de la partícula.

$$N_{\text{Fe}^{3+}} = -k_{\text{LH}^+} (C_{\text{H}^+} - C_{\text{H}^+}^{\text{rxn}})$$

Ecuación 1

Donde $N_{\text{Fe}^{3+}}$ es el movimiento de ion Fe^{3+} desde el mineral hacia el seno de la solución, k_{LH^+} es el coeficiente de transporte de masa el cual depende del coeficiente de difusión del ion hidronio en soluciones acuosas, y $C_{\text{H}^+} - C_{\text{H}^+}^{\text{rxn}}$, la concentración de iones H^+ en el seno de la reacción y durante la reacción, respectivamente, de acuerdo con la ecuación 2.

$$k_{LH^+} = \frac{ShD_{H^+}}{2R_{Fe_2O_3}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde k_{LH^+} es el coeficiente de transporte de masa el cual depende del coeficiente de difusión del ion hidronio en soluciones acuosas, $2R_{Fe_2O_3}$ el radio de la molécula de Fe_2O_3 , esta ecuación a su vez, depende de la temperatura, de acuerdo con la teoría de Eyring:

$$D_{H^+} = \frac{k_B}{2\mu R} T \quad \text{Ecuación 3}$$

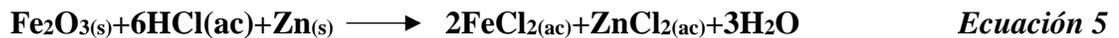
Por lo tanto, el coeficiente de transporte de masa del ion hidronio depende linealmente de la temperatura.

2. **Reacción química** del ion hidronio con el mineral que contiene hierro, en la superficie de la partícula de hematita o en el núcleo sin reaccionar.

Para cuando se tiene hematita, la reacción es:



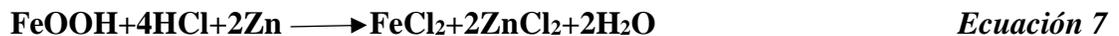
Si además se tiene un reductor, como el zinc, la reacción puede ser:



Para una partícula de goethita la reacción se puede escribir como:



Para una partícula de goethita con un reductor como el zinc, se puede escribir como:



Cualquiera que sea la reacción, la ecuación que define la velocidad de reacción se puede simplificar para quedar como:

$$R_{Fe^{3+}} = -k_{rxn} C_{H^+} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde k_{rxn} es la constante de velocidad de reacción, la cual obedece a la ecuación de Arrhenius:

$$k_{rxn} = k_0 e^{-\frac{E_{arxn}}{RT}}$$

Ecuación 9

3. Transporte de ion férrico o ferroso desde el plano o zona de reacción hasta el seno de la solución. Este mecanismo obedece a otra ecuación similar a la 1, pero para el ion correspondiente.

Para una partícula de un mineral que contiene hierro, por ejemplo, hematita, y que está parcial o completamente cubierta por barita, los mecanismos participantes vuelven a ser los anteriores aunados a los de difusión a través de la barita, ver Figura 4 y ecuación 2:

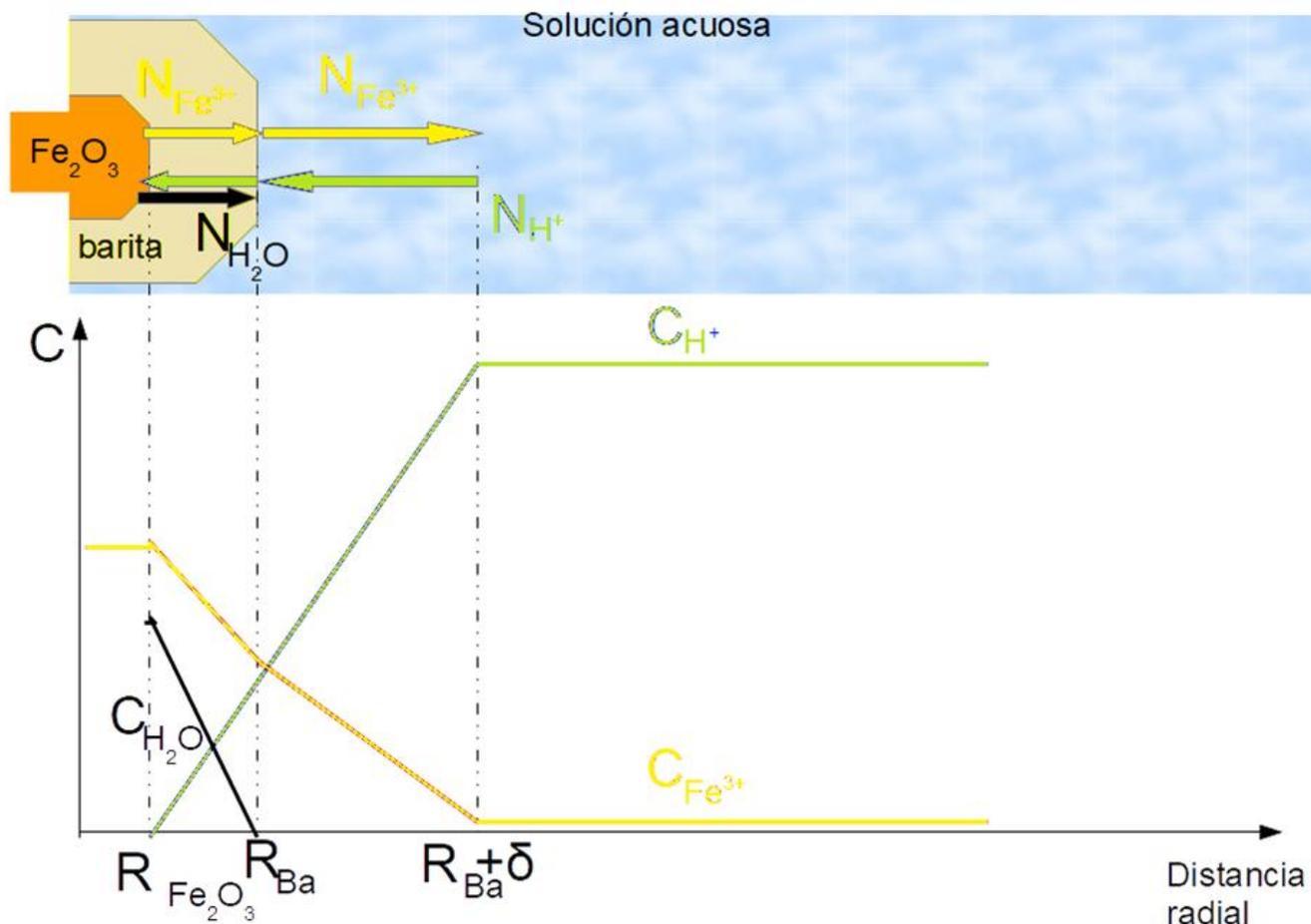


Figura 4. Perfil de concentraciones para el Fe_2O_3 contenido en el mineral de barita

4. Cuando existe una capa de productos o la partícula que contiene el hierro no está liberada, la velocidad de **difusión de hidronio** a través de los productos de reacción desde el plano o zona de reacción hasta el seno de la solución se escribe como:

$$N_{Fe^{3+}} = - \frac{4\pi D_{H^+} (C_{H^+} - C_{H^+}|_{rxn})}{\left(\frac{1}{R_{Ba}} - \frac{1}{R_{Fe_2O_3}}\right)} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde el coeficiente de difusión depende de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$D_{H^+} = D_0 e^{-\frac{E_{a,dif}}{RT}} \quad \text{Ecuación 11}$$

5. También se tiene un transporte de ion férrico o ferroso a través de la capa de barita de los productos de reacción y obedece a las ecuaciones 10 y 11

8.8 Efecto de variables sobre el transporte de masa

En muchos casos, el mecanismo controlante de la difusión en la película difusiva líquida puede ser acelerado mediante un aumento en la agitación de la solución o por un aumento en la temperatura. El efecto de la temperatura sobre la rapidez en procesos de difusión puede cambiar a un control difusivo a temperaturas muy elevadas. En sistemas que involucran la difusión o la precipitación de un sólido, la difusión a través de la capa límite a la intercara sólido-líquido puede controlar la velocidad del proceso. Bajo condiciones de agitación constante, el espesor de esta zona permanece constante y pronto alcanza la condición de estado estacionario, en el cual la cantidad de materia que entra a la zona es igual a la cantidad que sale de ella. Generalmente es necesaria la agitación dentro del equipo para maximizar la cinética y por razones económicas se desean tiempos de reacciones cortos. Al aumentar la agitación, el espesor de la capa límite de la solución adyacente a una superficie sólida tiende a disminuir al mínimo. Sin embargo, la difusión a través de la capa sólida puede aún ser el mecanismo controlante. Se necesitan conocer las velocidades de transferencia de masa individuales y las energías de activación para determinar si la difusión a

través de la capa límite fluida, la capa de barita o la reacción en la superficie es el mecanismo que controla la cinética.

La temperatura puede ayudar a los mecanismos de las reacciones 1 y 3 de la 2; ya que la energía de activación para la difusión en solución es del orden de 5 kcal/gmol o menor. El mecanismo 2 puede identificarse a partir del estudio del efecto de la temperatura, puesto que las energías de activación involucradas generalmente se encuentran en el orden de entre 10 y 25 kcal/gmol.

9. Procedimientos experimentales

9.1 Obtención y preparación de la muestra

Para realizar la experimentación, se obtuvo una muestra representativa de 5 kg de mineral de barita. Dicha muestra se hizo pasar por el separador Jones (divisor de ranuras) para obtener muestras representativas pequeñas. Este proceso se repitió hasta obtener varias muestras de 10 g. Una de las muestras se redujo, por el mismo método, para obtener una muestra del mineral de barita representativa como una alícuota de 1.00 g de dicho mineral fue molido para análisis químico.

Debido a la elevada densidad del mineral de barita, comparada con las impurezas que la acompañan y donde está presente el hierro y para controlar su tendencia a segregarse, se aplicó el mismo método de reducción de masa de muestra, utilizando el divisor de ranuras (Jones). Es decir, todo el mineral de barita disponible después de la extracción de una muestra representativa se volvió a reducir hasta obtener 40 muestras de 40g cada una. Cada muestra se pesó con una balanza de precisión y se envasó en bolsas de polietileno individualmente, se rotuló y se almacenó.

También, se prepararon soluciones ácidas como soluciones lixiviantes de ácido clorhídrico con diferentes concentraciones (0.3M, 0.4M, 0.5M), ésto con la finalidad de conocer el mejor medio lixiviante para la recuperación de hierro en el mineral de barita por medio de experimentos factorialmente diseñados. También se prepararon soluciones de ácido clorhídrico con un pH=2 para diluir la alícuota de la solución lixiviante y posteriormente ser sometida a un análisis químico.

Para las pruebas cualitativas de colorimetría se preparó una solución de tiocianato de sodio, con la finalidad de que actuara como agente complejante y formara un complejo con el hierro, de color rojo sangre, al ponerlo en contacto con la solución lixiviante; esto, para ayudar a conocer si la solución lixiviante contenía hierro.

9.2 Dispositivo experimental de lixiviación ácida

Cabe señalar que, para la realización de las pruebas de lixiviación cinética, así como la realización de la lixiviación factorialmente diseñada, se armó un dispositivo para la ejecución de dichas lixivaciones, ver Figura 5 (página 34). Se armó el dispositivo (reactor) que permite controlar la temperatura y la agitación y con una capacidad de 1000 ml. El reactor cuenta con un control digital de la agitación, en el cual se pueden fijar las revoluciones por minuto, y el agitador está sujeto con una propela, la cual llegó hasta el fondo del reactor. Las velocidades de agitación que se usaron fueron de 250, 300, 350 y 400 rpm. La temperatura del reactor se mantuvo fija con ayuda de un baño termostático, el cual con ayuda de las mangueras conectadas al enchaquetado del reactor, hace recircular el agua, de modo que se mantenía fija su temperatura, según fuera la deseada. El baño está equipado con un controlador, en el cual se fijaba la temperatura a la que se desea realizar la reacción. Antes de realizar cada lixiviación, se verificó la temperatura de reacción con un termómetro de mercurio sumergido en el reactor. Las temperaturas de trabajo fueron de 40, 50 y 60°C. Usando un cronómetro digital en el teléfono celular, se controló el tiempo de cada lixiviación. Las pruebas se realizaron a tres diferentes tiempos, 30, 60 y 120 minutos.



Figura 5. Dispositivo experimental que consta de un reactor agitado con control de la temperatura y velocidad de agitación.

9.3 Prueba de suspensión de sólidos

También, se consideró conveniente realizar un estudio sobre la influencia de la velocidad de agitación en la relación sólido/líquido, mediante una serie de pruebas de ensayo y error, para determinar las condiciones de agitación que permitieran la adecuada suspensión de los sólidos en un determinado volumen de agente lixivante. Así fue como se definió el volumen de reacción, 500 mL, y el rango de agitación.

9.4 Medición del cambio de pH al contacto con agua

Se realizó una prueba de “contacto de agua” antes de realizar las pruebas cinéticas y las factoriales. La prueba consistió en poner en el reactor 40.00 g de barita en contacto con 500 ml de agua de la llave y se agitaron a 350 rpm por 10 minutos. Las mediciones de pH y conductividad se presentan posteriormente.

9.5 Colorimetría cualitativa

También para algunas pruebas se realizaron pruebas de colorimetría cualitativas. Se tomó una alícuota de 1.00 ml de la solución de lixiviación y se hizo reaccionar con una gota de tiocianato de sodio (NaSCN) 1.00 M en tubos de ensaye de 5 ml. El color del tubo se usó para compararlo con el de otras muestras y soluciones para saber si en la alícuota tomada de la lixiviación contenía hierro y su concentración.

9.6 Pruebas preliminares

Se realizó una serie de pruebas con el fin de explorar el efecto del tiempo de lixiviación, la relación sólido/líquido y el tipo de agente lixivante. Con estas pruebas preliminares, se buscó estimar el tiempo y el agente lixivante adecuados para la extracción de hierro contenido en el mineral de barita, mediante un estudio cinético, manteniendo constantes otras variables como la relación sólido/líquido, velocidad de agitación y temperatura.

9.7 Lixiviaciones cinéticas

Se realizaron 5 pruebas cinéticas para conocer el tiempo mínimo de lixiviación y para analizar el efecto de las variables independientes.

En la primera prueba de lixiviación cinética se pusieron a reaccionar 40.00 g de barita sin pretratamiento y adicionando 1g de zinc metálico en polvo con 500 ml de disolución 0.1 M de HCl, a una temperatura 40 °C y una velocidad de agitación 250 rpm.

9.8 Efecto de la concentración de ácido clorhídrico.

La primera pareja de experimentos se completó al variar la concentración del ácido durante la lixiviación. Primero se usó una concentración de HCl igual a 0.1 M (lixiviación 2), la temperatura se fijó a 40 °C, el tiempo fue de 80 minutos y la velocidad de agitación fue de 250 rpm. Se realizó la lixiviación cinética 3, de ácido clorhídrico con una concentración de 0.5M; realizando los cálculos estequiométricos correspondientes, después se introdujo dentro del reactor y se esperó a que ésta aumentara su temperatura hasta los 40 °C, también se fijó la velocidad de agitación que fue de 300rpm, durante la lixiviación se tomaron alícuotas de la solución lixivante a tiempos de 5, 10, 20, 30 y 80 minutos. Se filtraron las muestras tomadas a cada tiempo indicado, a cada una de estas muestras se les midió el pH y la conductividad, posteriormente, se tomaron alícuotas de 1 ml, las cuales se diluyeron con HCl (pH=2) y se aforaron a 100 ml. Después de esto, se rotularon las muestras para su posterior análisis. Los sólidos de las filtraciones se almacenaron en una bolsa para disponer de ellos posteriormente.

9.9 Efecto de la velocidad de agitación.

Una parte de la experimentación consistió en analizar el efecto de la velocidad de agitación. El experimento se realizó igual que los anteriores experimentos, sólo que se modificó la velocidad de agitación de 300 rpm y se denominó lixiviación cinética 3.

9.10 Efecto de la temperatura

La prueba cinética de lixiviación 1, con 40 g de barita sin pretratamiento con 1g de zinc metálico en polvo, 500mL de solución 0.1M de HCl y 250 rpm a 40°C, se comparó con la prueba 2, con las mismas condiciones, pero a 50°C.

9.11 Efecto de la concentración de ácido

La prueba cinética 2 tuvo las siguientes condiciones experimentales: 50°C, HCl 0.1M, 40g de barita, 1 g de Zn y 250 rpm. Para ver el efecto de la concentración del ácido se realizó la prueba cinética 4. La prueba cinética 4 se realizó bajo 50°C, HCl 0.5M, 40 g de barita, sin zinc y 300 rpm.

9.12 Lixiviaciones factorialmente diseñadas

La experimentación factorialmente diseñada es muy útil en fenómenos en los que intervienen un gran número de variables, ya que permite estudiar sistemáticamente el efecto de los factores (variables independientes) sobre una respuesta o un cambio en una variable dependiente. El diseño factorial 2^k es -particularmente útil en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es muy probable que haya muchos factores por investigar.

La implementación de un diseño factorial en una experimentación es con el fin principal de reducir el tiempo de experimentación, dado que permite identificar las variables más significativas y cuantificando su efecto; además de esta ventaja, permite:

- a) Manejar un número elevado de variables independientes.
- b) Disminuir el número de corridas experimentales cuando se desea investigar el efecto de pocas variables independientes.
- c) Reducir los costos emanados de la experimentación.
- d) Explorar factores que pueden indicar tendencias.
- e) Estudiar y medir posibles interacciones entre distintos factores.
- f) Obtener evidencia en los resultados sin un análisis estadístico exhaustivo.

La elaboración del diseño factorial consistió, primeramente, en la identificación de las principales variables involucradas en el proceso. Después se procede a seleccionar a las independientes que se varían durante la etapa experimental y a aquellas que se mantendrán fijas, tomando como punto

de partida las investigaciones previas. Para la realización de estas pruebas se identificaron las variables que están involucradas en el proceso.

Las variables independientes que se eligieron y su método de control se presentan a continuación:

- Velocidad de agitación. Ajustada con el controlador digital de las revoluciones por minuto de la propela en el reactor.
- Temperatura. Valor verificado con el termómetro de mercurio y regulada por un controlador de temperatura digital.
- Concentración inicial de hierro en la barita. Éste se mantuvo fijo por medio del uso del divisor de ranuras para la obtención de muestras alícuotas, lo cual previno la segregación del hierro en la barita.
- Tiempo de lixiviación. Se controla mediante un cronómetro digital en un teléfono celular.
- Concentración de ácido. Se prepararon soluciones de ácido en matraces aforados de 2.0 L.
- Relación estequiométrica. Esta relación se fija indirectamente al utilizar distintas concentraciones de ácido.

Las variables dependientes que se identificaron fueron:

- porcentaje de hierro en la muestra, el cual fue determinado en soluciones diluidas que se obtuvieron a partir de alícuotas de la solución de lixiviación y se analizaron por la técnica de absorción atómica.
- conductividad eléctrica (obtenido con medidor digital)
- pH (obtenido con medidor de pH digital)
- Potencial (obtenido con medidor digital)

A continuación, se presenta la Tabla 1 donde se muestran las variables independientes y los diferentes niveles de su aplicación.

Tabla 1.- Variables independientes y sus niveles de aplicación.

Variables independientes	Niveles		
	-	Cp	+
X1=agitación (rpm)	300	350	400
X2=temperatura (°C)	40	50	60
X3= concentración de ácido (M)	0.3	0.4	0.5

El diseño factorial completo se plasmó en la Tabla 2 (ver página 40) en donde se colocaron las variables independientes en función de un valor máximo y un valor mínimo, adicionalmente se colocan las condiciones a las cuales se harán los puntos centrales (Cp).

Descripción del diseño factorial empleado

Se empleó un modelo 2^k , donde k indica el número de factores o variables consideradas. Este modelo considera dos niveles alto “+” y bajo “-” (notación geométrica) y el punto central y sus réplicas.

9.13 Factores y valores de los niveles empleados

Como se ha mencionado, en este trabajo se estudió la influencia de tres variables (temperatura, velocidad de agitación y concentración del agente lixivante), por lo que el diseño factorial constó de 12 corridas experimentales más las réplicas del punto central.

A continuación, en la Tabla 2 se expone el orden de ejecución del diseño factorial:

Tabla 2. Ejecución y arreglo de experimentos factorialmente diseñados

Orden de realización del experimento	Número de experimento	X1	X2	X3
		Agitación (rpm)	Temperatura °C	Concentración HCl (M)
3	1	-	-	-
12	2	-	-	+
13	3	-	+	-
8	4	-	+	+
4	5	+	-	-
5	6	+	-	+
1	7	+	+	-
7	8	+	+	+
11	9	CP	CP	CP
6	10	CP	CP	CP
15	11	CP	CP	CP
2	12	CP	CP	CP
9	13	-	-	+
14	14	-	+	+
15	15	+	-	+

9.14 Ejecución de las pruebas factoriales

El procedimiento ejecutado para los 15 experimentos factoriales fue el mismo que el de las pruebas cinéticas; el cual consistía en la preparación de la solución, y la realización de la lixiviación. Para estas pruebas factoriales no se estudió el efecto del ion común.

Es importante señalar que tampoco se tomaron muestras para filtración después de cada cierto tiempo, solamente se tomaron estas muestras al tiempo establecido en el experimento, el cual fue de 120 minutos. Después de tomar cada muestra, se procedió a filtrar la solución y a tomar alícuotas de 2 ml para su posterior aforo con ácido clorhídrico con un pH igual a 2.0. Se preparó la disolución con la concentración de ácido clorhídrico indicada en el diseño factorial y correspondiente a la prueba a realizar. También se realizó una calibración del medidor de pH con disoluciones buffer de 7 y 4 y se verificó con otra solución buffer de 1.68 unidades de pH. Mediante un baño termostático conectado a un reactor enchaquetado se fijó la temperatura de reacción según la corrida a desarrollar. Un volumen de 500 ml de la disolución de ácido se vertió al reactor, se fijó la agitación correspondiente, según el diseño factorial, para homogenizar la temperatura monitoreada cada 10 min, y se realizó medición del pH y conductividad iniciales.

Una vez que la solución llegó a la temperatura correspondiente, se ajustó la velocidad de agitación y la muestra de mineral de barita se agregó al reactor, seguida de 1.00 g de zinc metálico. Después de 120 min de lixiviación se realizaron mediciones finales de pH y conductividad. Se tomó una muestra, la cual se filtró para tomar 2 alícuotas de 1ml aforadas a 50 ml con HCl (pH=1.5) para su análisis de hierro (en ppm) vía húmeda y la segunda para su posterior prueba de colorimetría.

Los resultados obtenidos para las corridas factoriales, de puntos centrales y las réplicas de algunas lixivitaciones obtenidas para las condiciones de trabajo indicadas, se registraron en una hoja de cálculo para su posterior análisis y determinación de los efectos y su significancia.

La interpretación de los resultados obtenidos es complicada, si sólo se observa el registro de las corridas; es por ésto, que se sigue el procedimiento presentado por Murphy, el cual permite conocer el efecto de los diversos factores aplicando conceptos y cálculos estadísticos.

9.15 Estimación de los efectos principales

Estos cálculos estadísticos están relacionados a las pruebas factoriales y auxilian para conocer si el efecto de una variable dependiente es significativo o no respecto a una independiente. Se usaron las siguientes ecuaciones para calcular las desviaciones estándar poblacional y la ponderada del diseño:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i (X_i - \bar{X})^2}{n}} \quad s_p = \sqrt{\frac{\sum(x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum(x_2 - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Dónde:

S=desviación estándar de la muestra i. Sp=desviación estándar Ponderada. Xi=valor de la variable “i”. Yprom=valor promedio de las variables. (ni-1) =grados de libertad para la muestra i

Nivel de significancia

Es un rango de valores, en el cual, se encuentra el verdadero valor del parámetro bajo una probabilidad determinada cuando el tamaño de la muestra es pequeño. El cálculo del intervalo de confianza requiere utilizar la distribución t de Student (con n-1 grados de libertad, siendo n el tamaño de la muestra), en vez de la distribución normal. La t de Student, se obtiene en base a los grados de libertad y un nivel de confianza que se desee obtener en los experimentos de 95%.

Para este caso, la t de Student con 6 grados de libertad adquirió un valor igual a 2.447.

10. Resultados y análisis de resultados

10.1 Cambio de pH al contacto con agua

Al realizar la prueba de “contacto de agua” se tuvieron las mediciones de pH y de conductividad y se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3.- Prueba de contacto de la barita con agua de la llave.

Agua	Agua antes de contacto con la barita	Agua después de contacto con la barita
Conductividad	464mS	568mS
pH	7.46	4.75

Como puede observarse en la Tabla 3, ocurrió un aumento en la conductividad del 10% aproximadamente, esto sugiere que la barita posee sales solubles. Sin embargo, esta evidencia indica la presencia de estas en pequeñas cantidades. Por lo que, para una caracterización completa del mineral, se debe realizar una identificación de los iones que se liberaron a la solución.

El cambio de pH observado indica que el agua se acidificó por el contacto; lo cual, implica que la barita posee minerales que al contacto con el agua la acidifican. La acidificación es mínima, lo cual quiere decir que la cantidad es pequeña. Estos minerales pueden consumir solo un poco de la solución lixivante (barita contenida en ácido clorhídrico); por lo tanto, no se requiere algún ajuste en la concentración del ácido para la lixiviación. En un futuro, se podría realizar una valoración de la cantidad de ácido consumido, quizá mediante una titulación ácido-base.

Durante la agitación se pudo observar que, a menor agitación, el mineral se queda en el fondo y no puede reaccionar con la solución lixivante (barita contenida en ácido clorhídrico).

10.2 Lixiviaciones cinéticas

En la Tabla 4 se presentan las mediciones de pH, conductividad, concentración de hierro y observaciones que se obtuvieron en función del tiempo de lixiviación para una prueba de lixiviación cinética en la cual se pusieron a reaccionar 40.00 g de barita sin pretratamiento y adicionando 1.00g zinc metálico en polvo con 500 ml de disolución 0.1 M de HCl, a una temperatura 40 °C y una velocidad de agitación 250 rpm.

Tabla 4.- Mediciones experimentales para la lixiviación cinética 1

Se presenta el efecto del tiempo sobre el pH, la conductividad eléctrica de la solución y la concentración

Tiempo (min)	pH	Conductividad (mS)	Hierro (g/L)	Observaciones
0	1.49	19.2	0	
5	1.46	5.68	N.D	Aparición de espuma
11	1.58	7.17	6.93×10^{-4}	Ya no hay espuma
20	1.61	7.06	7.25×10^{-4}	
50	1.62	7.32	5.65×10^{-4}	
80	1.60	7.27	N.D	

Sin tomar en cuenta las variables fijas, se puede observar un pequeño aumento en el pH conforme el tiempo de lixiviación aumenta; el aumento de pH indica que el ácido se consume. La presencia de efervescencia también es un indicativo de que la barita contiene algún mineral que reacciona con el HCl y libera gases. Probablemente, se trata de una pequeña cantidad de carbonatos, los cuales no son muy solubles en agua simple pero que si reaccionan con el HCl.

Además, la conductividad prácticamente no cambia con el tiempo, lo cual indica que no hay una presencia adicional de iones conductores en solución que se intercambian iones conductores por una mayor concentración de iones poco conductores.

También, se puede observar un cambio en la concentración de hierro, es decir mientras el tiempo de lixiviación es mayor, la concentración de hierro disminuye hasta caer en un rango de no detección para la determinación de éste.

Utilizando las condiciones señaladas para la prueba cinética 2 (40.0 g de barita con 500 ml de HCl 0.1M, a 40°C y a 250 rpm) se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 5

Tabla 5. Lixiviación cinética 2

Efecto del tiempo sobre el pH, la conductividad eléctrica de la solución y la concentración de hierro

Tiempo (min)	pH	Conductividad (mS)	Potencial (mV)	Concentración de hierro (g/L)	Observaciones (color)
10					Naranja claro
20					Naranja oscuro
30	1.73	9.01	272	N.D	Beige
60	3.18	6.63	210	N.D	Naranja opaco (turbidez)
90	5.94	3.33	42.4	N.D	Sin coloración

En la Tabla 5 se puede observar un incremento bastante considerable en el pH el cual se acerca al punto de la neutralidad. La conductividad disminuye probablemente porque se formaron sales solubles. El potencial decrece considerablemente, con el tiempo de lixiviación.

La concentración del hierro (por debajo de 5ppm) no es detectable, para el equipo de absorción atómica. Para esta lixiviación en particular se realizó la prueba de colorimetría tomando una alícuota de la lixiviación y agregando una gota de (NaSCN), ver Tabla 8 (página 52) y Figura 6 (página 46). El objetivo de agregar NaSCN era poder corroborar que la alícuota de la lixiviación poseía hierro, dado que al agregar el NaSCN a la solución que contiene hierro, este catión formaría un complejo de color rojo sangre. En la figura 6 se muestra una fotografía para apreciar los colores observados

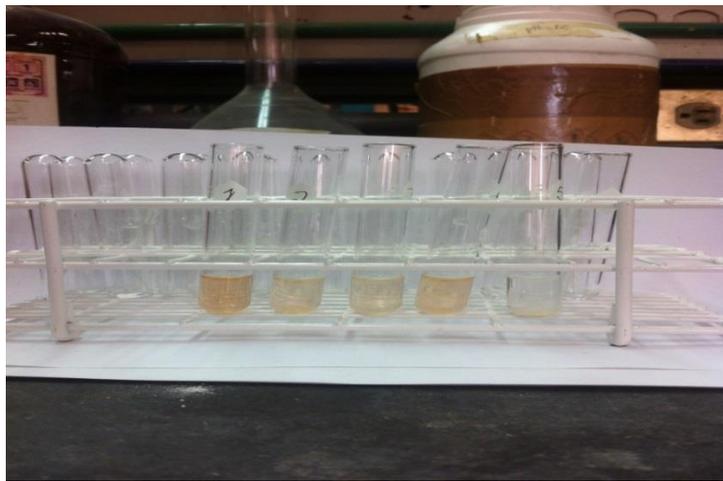
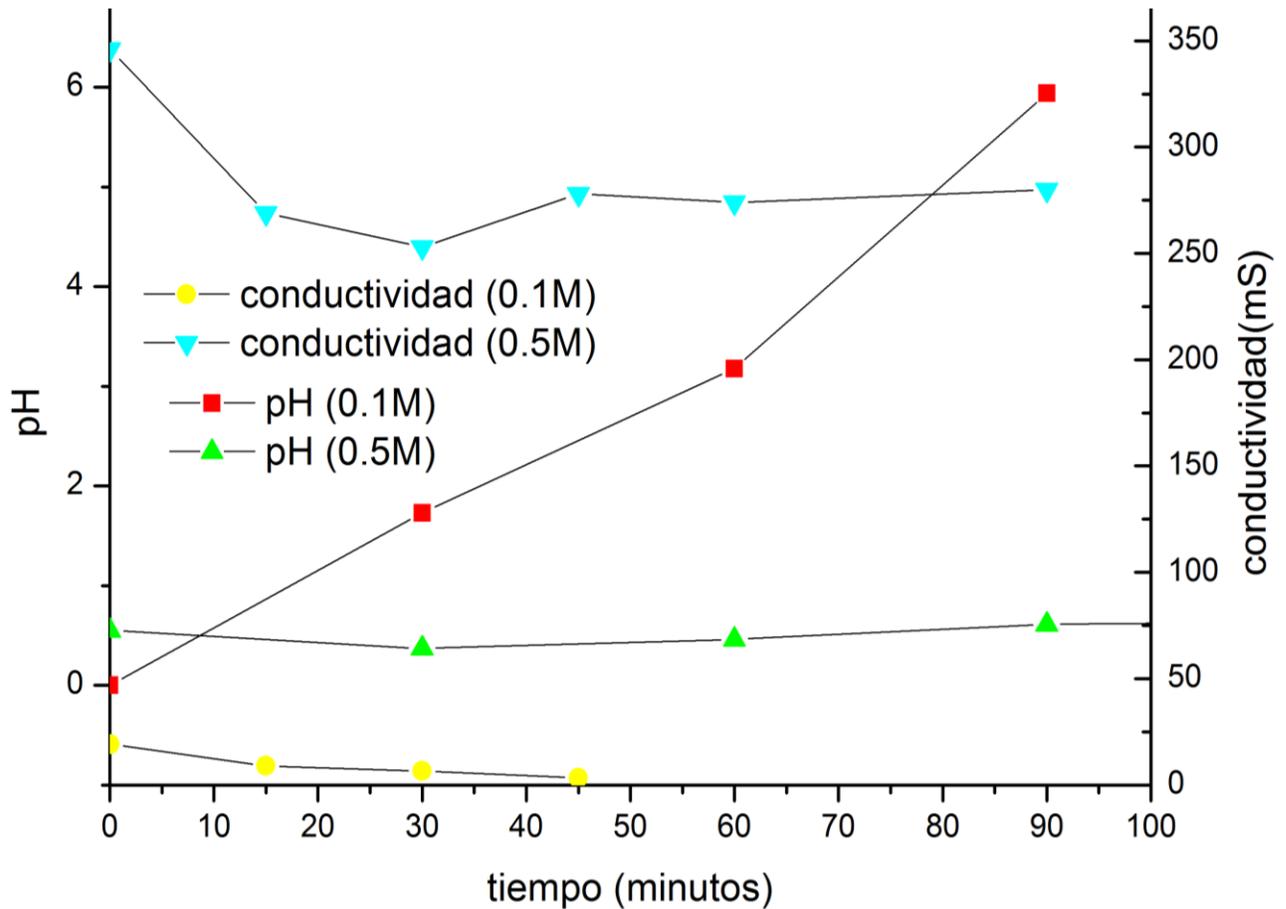


Figura 6. Prueba de colorimetría, apreciación de distintos tonos de color naranja para pruebas de colorimetría

Se puede apreciar que la coloración obtenida de agregar NaSCN es muy tenue. Esto sugiere que hay hierro en la solución, pero en cantidad muy parva, y que conforme aumentó el tiempo de lixiviación aumentó la concentración de Fe y posteriormente disminuye hasta agotarse.

10.3 Efecto de la concentración de ácido clorhídrico.

A continuación, se presenta la Figura 7 donde se hace una comparación del efecto del tiempo y la concentración de ácido clorhídrico sobre el pH final y la conductividad.



7. Efecto de la concentración de ácido clorhídrico (0.1M) y (0.5M) sobre el pH y la conductividad (mS)

En la Figura 7 se aprecia que con una concentración menor de ácido clorhídrico (0.1M) el ácido se va agotando hasta volverse una solución casi neutra lo cual indica las lecturas del pH. En cambio, con una concentración de (0.5M) de ácido, la solución se conserva ácida. La conductividad con la concentración de ácido de 0.1M es muy baja; debido a la actividad mínima de los iones hidronio, mientras que la lectura de conductividad con la concentración de 0.5M es mayor, debido

a que la actividad de iones hidronios se incrementa. En ambos casos el cambio es pequeño, indicando que no hay mucho cambio en las concentraciones de las especies conductoras.

La prueba cinética 3 se realizó con las condiciones experimentales y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6 (Efecto del tiempo sobre el pH, la conductividad eléctrica de la solución y la concentración de hierro para la lixiviación de 40.0g de barita con 500ml de HCl 0.5M, a 40°C y a 300 rpm de agitación con 1.00 g de Zn)

Tabla 6. Mediciones de la lixiviación cinética 3 a diferentes tiempos

Efecto del tiempo sobre el pH, la conductividad eléctrica de la solución y la concentración de hierro

Tiempo (min)	pH	Conductividad (mS)	Potencial (mV)	Concentración de hierro (g/L)	Observaciones
0	0.55	179.2	346	N.D	
30	0.37	111.8	269	N.D	Sin color
60	0.46	94.2	253	5.64×10^{-4}	Naranja pálido
90	0.61	100.0	278	2.35×10^{-4}	Naranja claro
120	0.64	109.1	274	6.54×10^{-4}	Naranja tenue
180	0.60	97.2	280	N.D	

Se vuelve a apreciar un incremento en el pH. Conforme el tiempo de lixiviación es mayor, el pH decrece el valor, la conductividad aumenta y luego disminuye. La concentración de hierro aumenta conforme aumenta el tiempo de lixiviación y luego se agota.

Cabe señalar que en esta prueba se burbujeo aire en los tubos de ensayo, pero no hubo ningún cambio de coloración, al igual que la prueba pasada el color se vuelve menos intenso conforme se aumenta el tiempo de lixiviación por lo que parece que se agota el Fe.

10.4. Efecto de la velocidad de agitación.

La prueba cinética 4 se realizó con las condiciones (Efecto del tiempo sobre el pH, la conductividad eléctrica de la solución y la concentración de hierro para la lixiviación de 40.0g de barita con 500.0 ml de HCl 0.5M, a 50°C y a 300 rpm de agitación) y los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 7, página 50.

Tabla 7. Mediciones para la lixiviación cinética 4 a diferentes tiempos

Efecto del tiempo sobre el pH, la conductividad eléctrica de la solución y la concentración de hierro.

Tiempo (min)	pH	Conductividad (mS)	Potencial (mV)	Concentración de hierro (g/L)	Observaciones de color
0	0.55	179.2	346	N.D	
30	0.65	123.5	347	N.D	Naranja claro
60	0.52	123.8	345	8.26×10^{-4}	Naranja claro
90	0.74	112.2	337	8.96×10^{-4}	Naranja
120	0.65	118.7	341	N.D	

Se aprecian aumentos y descensos en el pH quizás debido a la ausencia del zinc dado que el zinc es un agente reductor, esto es lógico ya que en un sistema reductor deben poseer pH débiles. No hay una variación considerable en la conductividad y ésta disminuye muy ligeramente al igual que el potencial. La concentración de hierro explica el comportamiento de los resultados anteriores, siendo detectado sólo a los tiempos de 60 y 90 minutos, respectivamente. Se puede observar una disminución de color, quizá debido a que el Fe presente en la lixiviación disminuye conforme aumenta el tiempo de la misma. Como se puede apreciar en las tablas expuestas anteriormente y de acuerdo a los resultados previos, se pueden observar cambios en las variables y también se aprecia que quizás los mejores resultados se obtengan antes de que agote el ácido.

En la figura 8 se presenta la comparación del efecto del tiempo y el nivel de la velocidad de agitación en rpm sobre el pH final y la conductividad.

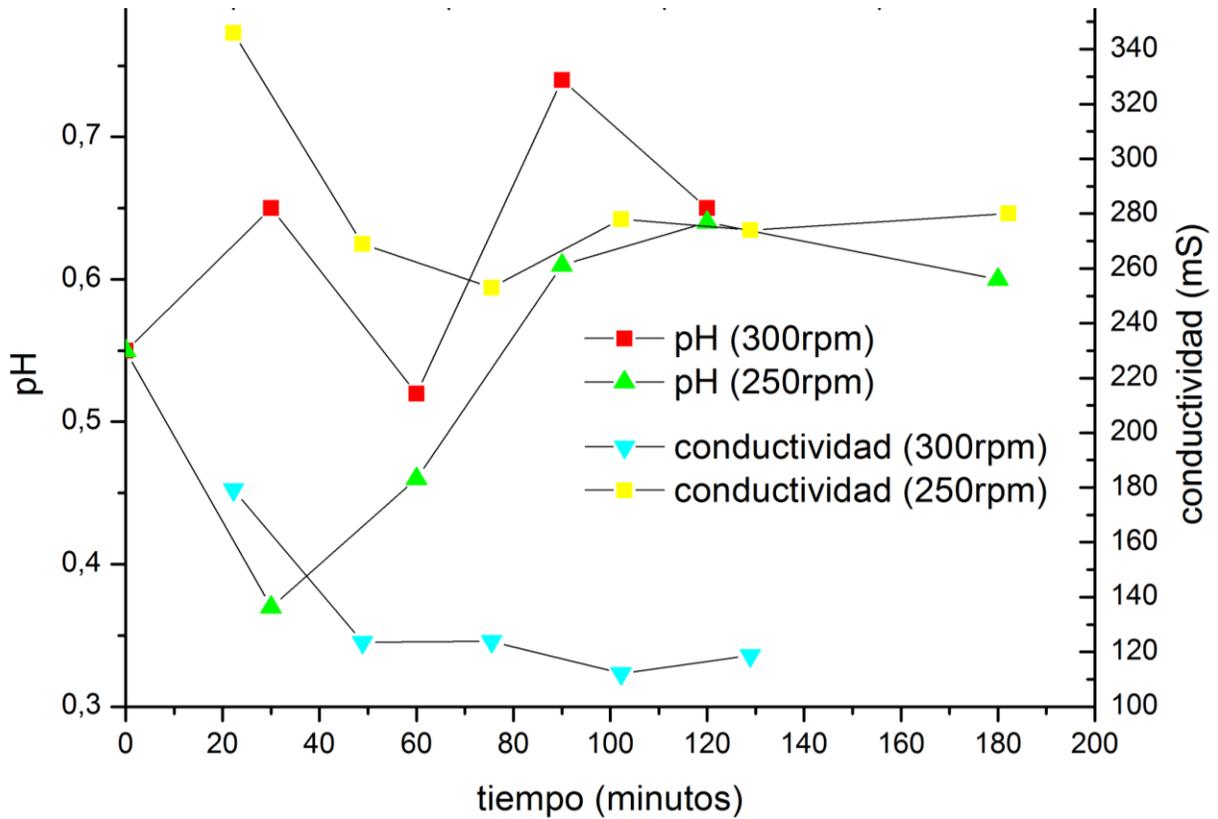


Figura 8. Efecto de la velocidad de agitación (250rpm) y (300rpm) sobre el pH y la conductividad (mS)

En la Figura 8 se aprecian variaciones en el pH por ambas velocidades de agitación con una menor curva para la velocidad de agitación de 250 rpm a 300rpm debido quizás, a un mayor transporte del ácido dentro la solución a 300rpm. La conductividad es mayor a la velocidad de agitación menor esto, es probablemente debido a un menor consumo de iones hidronios dentro la solución agitada a menor velocidad.

10.5 Efecto de la temperatura

A continuación, se presenta la Figura de la comparación del efecto en el nivel de la temperatura de ácido clorhídrico con el pH y conductividad, que es la comparación de las pruebas cinéticas 2 y 3

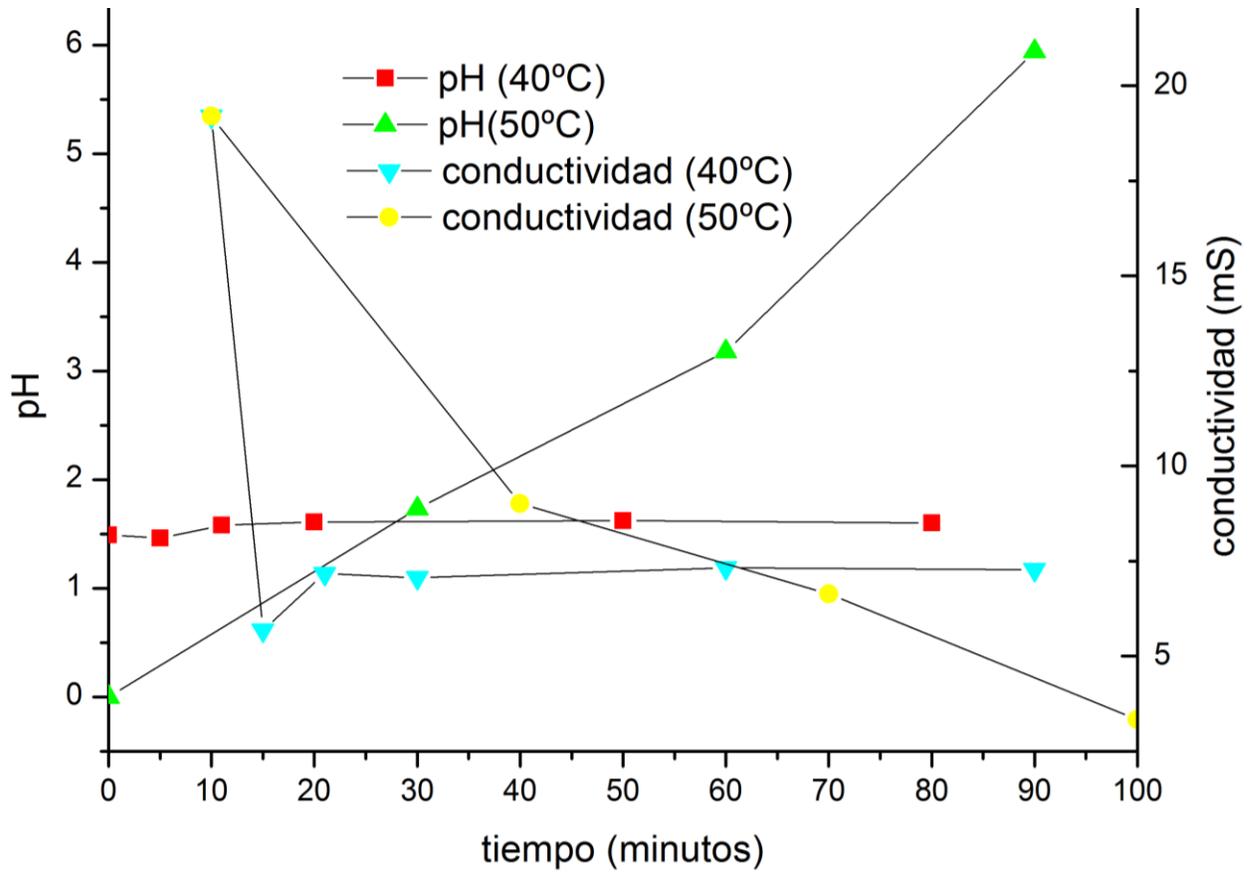


Figura 9. Efecto de la temperatura (40°C) y (50°C) sobre el pH y la conductividad (mS)

En la figura anterior se aprecia que el pH a una temperatura de 40°C se mantiene constante debido a que el ácido en la solución aún no se agota, mientras que a temperatura de 50°C el ácido se va agotando, y conforme pasa el tiempo se va haciendo una solución menos ácida y a su vez decrece el pH. Mientras tanto la conductividad a 40°C se mantiene constante esto debido, quizás, a que la reacción (ecuación, página 28) no avanza y se favorece el movimiento de iones hidronio. Mientras tanto, con una temperatura de 50°C la conductividad va decreciendo con el tiempo, porque la reacción avanza y la presencia de iones hidronio se va agotando.

10.6 Pruebas factorialmente diseñadas

La Tabla 8 muestra los diferentes resultados obtenidos para el pH, potencial, conductividad y concentración de hierro (g/L) y los niveles de las variables independientes: temperatura, agitación y concentración de ácido clorhídrico.

Tabla 8. Resultados de los experimentos factorialmente diseñados

	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4
Nivel	Agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Concentración HCl (M)	Concentración Fe (g/L)	pH	Potencial (mV)	Conductividad (mS)
-	300	40	0.3				
CP	350	50	0.4				
+	400	60	0.5				
1	-	-	+	5×10^{-3}	1.13	303	29.3
2	-	-	+	0.0452	0.48	349	108.4
3	-	+	-	5×10^{-3}	0.84	326	26.4
4	-	+	+	0.235	0.20	361	119.4
5	+	-	-	5×10^{-3}	1.30	296	22.5
6	+	-	+	0.0725	0.53	335	21.2
7	+	+	-	0.0119	0.87	329	27.4
8	+	+	+	0.0417	0.50	345	90.01
Cp1	CP	CP	CP	5×10^{-3}	0.82	3450	52.1
Cp2	CP	CP	CP	0.061	0.9	323	43.9
Cp3	CP	CP	CP	0.059	0.77	331	27.8
Cp4	CP	CP	CP	5×10^{-3}	0.88	324	48.2
R2	-	-	+	3.4×10^{-3}	0.74	336	166.1
R6	+	-	+	0.0262	0.74	336	192.9

10.7 Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre la agitación total

La siguiente Figura muestra el efecto de las variables independientes y los niveles de significancia sobre la concentración de hierro, los cálculos se muestran en la Tabla 11 de la página 63 de la sección de apéndices.

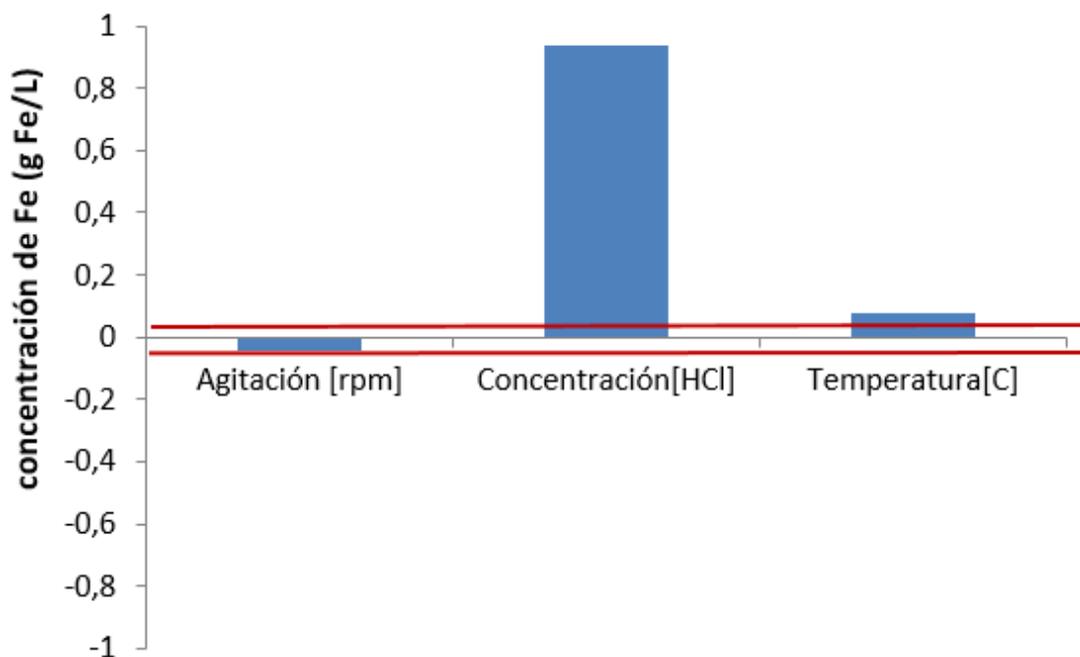


Figura 10. Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre la agitación total

En la Figura 10 se observa que la agitación de la solución de lixiviación no tiene un efecto significativo sobre la concentración de hierro. El efecto de la temperatura sobre la concentración de hierro es muy poco significativo por lo cual no amerita explicación. El efecto de la concentración de ácido clorhídrico sobre la concentración de hierro es significativo, positivo y muy grande. Esto quiere decir, que al aumentar la concentración de ácido, se disuelve más hierro, el cual pasa a la solución. Esto es de esperarse dado que los mecanismos de reacción, difusión en sólido y transporte en capa difusiva fluida son susceptibles a acelerarse con el aumento de la concentración de ácido ver la ecuación 2 (página 27).

10.8 Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre el pH final

En la siguiente Figura se muestra el efecto de la agitación, concentración de ácido y sobre el pH, los cálculos correspondientes de la temperatura sobre el pH al final de la lixiviación se muestran en la Tabla 14 de la página 66 de la sección de apéndices.

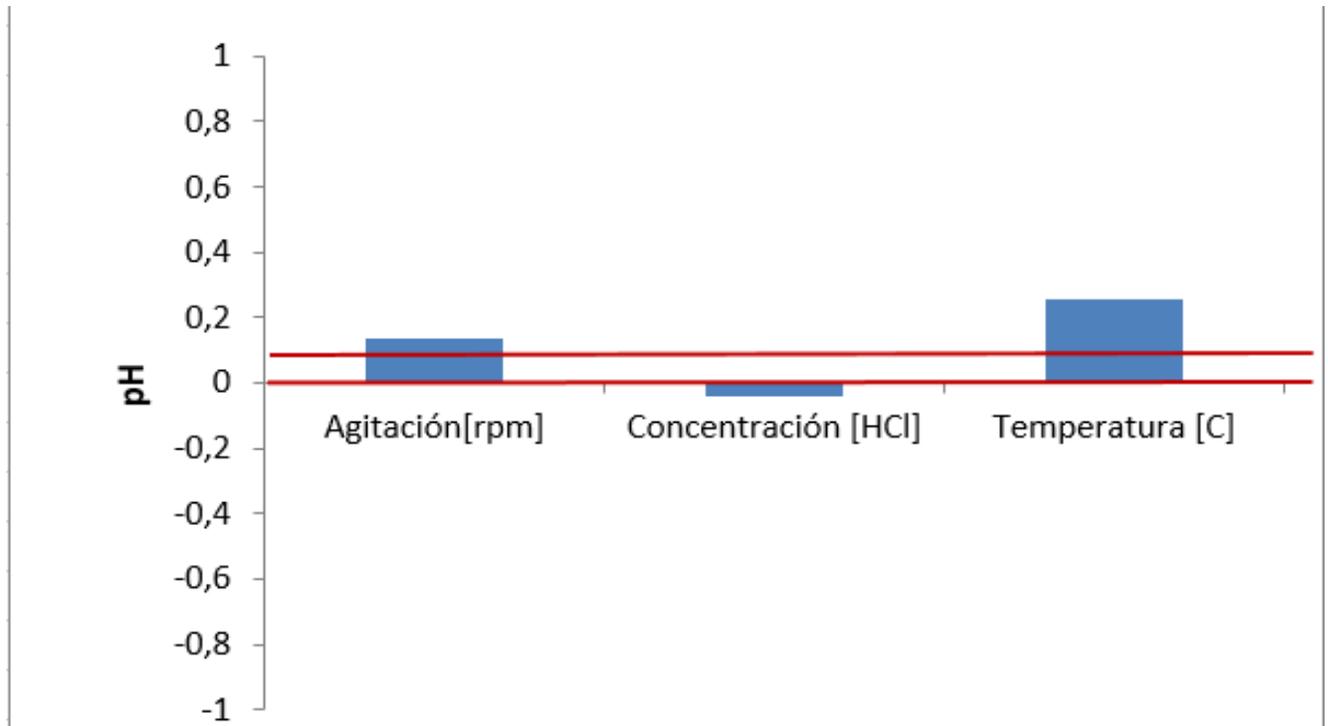


Figura 11. Efecto de la agitación, concentración y temperatura sobre el cambio de pH final.

El efecto de la agitación sobre el pH es significativo, positivo y pequeño. El aumento en el pH puede deberse a que se consumió el ácido, es decir, hubo más reacción que consumió el ácido y esto puede deberse a que el proceso estaba parcial o totalmente controlado por el transporte en la película difusiva líquida la cual es susceptible de adelgazarse por efecto de la agitación. Por lo que, es posible que el proceso esté controlado por el transporte de ion hidronio en la película difusiva alrededor de las partículas.

La temperatura tiene un efecto significativo, positivo y grande. La temperatura tiene un impacto positivo dentro de los tres mecanismos mencionados anteriormente, por lo cual no se puede discriminar a ninguno de ellos.

10.9 Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre el potencial

La siguiente Figura muestra el efecto de la agitación, la concentración de ácido y la temperatura sobre el potencial, también se han dibujado líneas delimitando el nivel de significancia. Dichos cálculos se muestran en la Tabla 15 de la página 66 de la sección de apéndices.

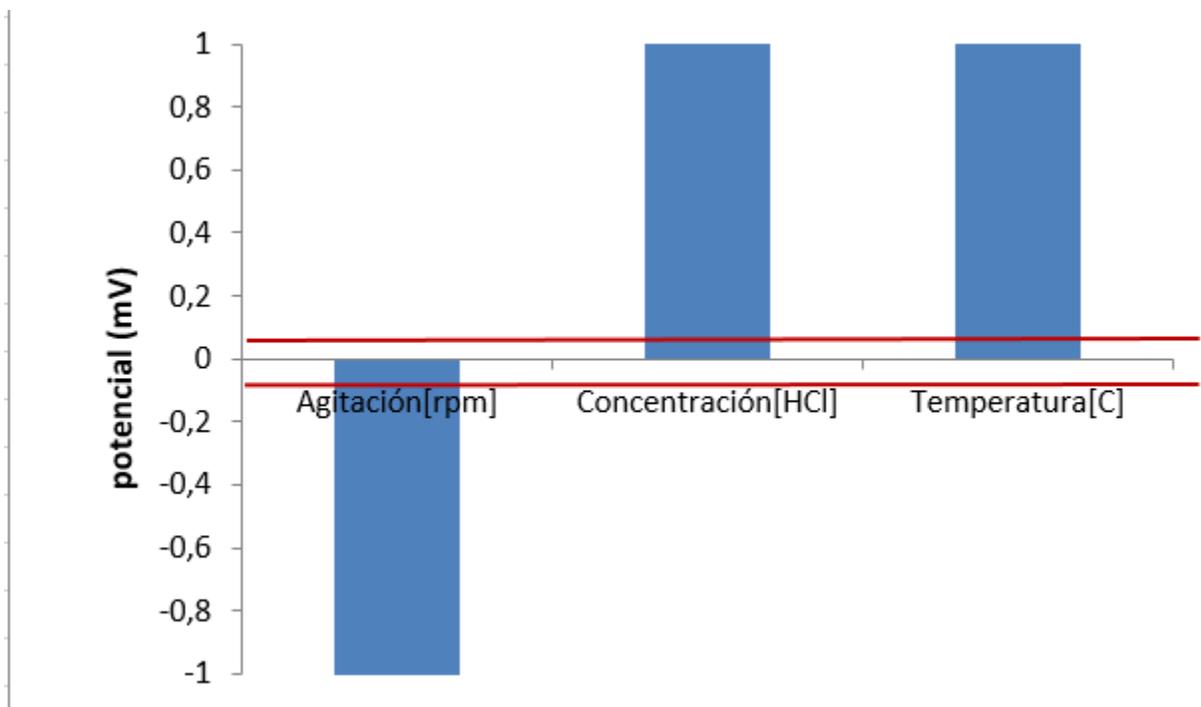


Figura 12. Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre el potencial.

El efecto de la agitación sobre el potencial es negativo y muy grande. El único reductor que se administró al sistema en todas las pruebas y al mismo nivel fue el polvo de zinc, parece que al aumentar la agitación se disolvió más zinc acentuándose la disminución en el potencial como se aprecia en la figura 12. Esto quizá favoreció la disolución del hierro como lo refleja la figura 12 y

las reacciones 5 y 7 lo explican (página 28) con base a estas ecuaciones se espera la presencia del ion ferroso, a un menor potencial.

El efecto de la concentración de ácido es positivo y grande sobre el potencial. Contrariamente al efecto de la agitación, el aumento en la concentración de ácido causa una elevación en el potencial. Esto parece ser consecuencia de un aumento en la concentración del ion férrico en la solución, de acuerdo, a como se puede predecir en las reacciones 4 y 6 de la página 28. El efecto de la temperatura es positivo y grande. Esto se puede explicar si se reconoce que al aumentar la temperatura se enfatizan las reacciones 6 y 7 de la página 28, debido a que se aceleran todos los mecanismos de transporte.

10.10 Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre la conductividad

La siguiente Figura muestra el efecto de la agitación, concentración de ácido y temperatura sobre la conductividad, dichos cálculos se muestran en la Tabla 15 de la página 67 de la sección de apéndices.

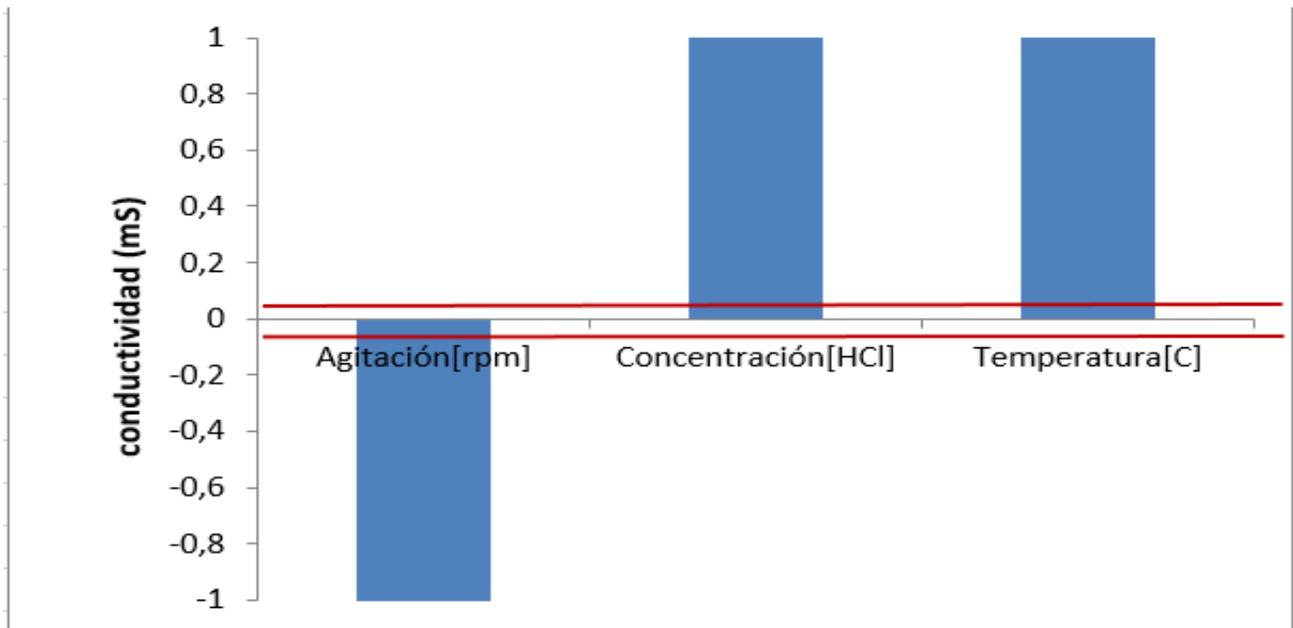


Figura 13. Efecto de los niveles de agitación, concentración y temperatura sobre la conductividad

El efecto de la agitación es negativo y grande sobre la conductividad. Esto puede ser debido a que la agitación acelera los mecanismos, acelerando el proceso y esto provoca la disminución de la conductividad. El efecto de la concentración de ácido es positivo y grande. Esto podría deberse a que un aumento en la concentración del ácido produce más iones H^+ ; lo cual promueve un aumento en la conductividad. El efecto de la temperatura es positivo y alto. Esto posiblemente es debido a que el coeficiente de difusión aumenta; esto es dable, si se reconoce que la movilidad de los iones en solución suele aumentar con la temperatura (H^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+}).

11. Conclusiones

La realización de las pruebas cinéticas, es de gran importancia para conocer e identificar las variables más importantes dentro del sistema estudiado y para conocer el comportamiento del mineral en la lixiviación.

Esta serie de experimentos fueron satisfactorios ya que cumplieron con la finalidad y aplicación de la teoría, fundamentada en los mecanismos de transporte. Se pudieron dar explicaciones a los efectos significativos expuestos. Estos fueron consistentes con la teoría ya establecida.

El diseño de experimentos factorialmente diseñados es una técnica que puede ayudar a conocer un fenómeno, permite averiguar la forma de como diversos factores presentes en él influyen sobre la respuesta para poder así ajustarlos en los niveles que optimicen los resultados

Se puede apreciar que el tiempo de lixiviación es sumamente importante, durante la experimentación se pudo apreciar que el tiempo óptimo es de 90 minutos antes de que el hierro disuelto en la lixiviación sea acomplexado o precipitado (Fe^{3+}).

La concentración del ácido tiene un efecto importante en la lixiviación, en este caso particular lo ideal es usar una concentración de HCl 0.5M

12.- Bibliografía

- [1] principales países productores de barita (2017) consultado en:
<https://es.statista.com/estadisticas/600882/paises-lideres-en-la-produccion-de-barita-a-nivel-mundial/>
[Accedido 20-11-2018]
- [2] informe anual Camimex 2018 (2017) consultado en:
<https://camimex.org.mx/index.php/secciones1/publicaciones/informe-anual/informe-anual-2018/>
- [3] informe anual de finanzas (2016) consultado en:
https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/184819/Perfil_Barita_2016.pdf
[Accedido 20-11-2018]
- [4] producción minera de bario (2010) consultado en:
http://www.igme.es/PANORAMAMINERO/Historico/1993_94/BARIO.pdf
[Accedido 21-11-2018]
- [5] producción de barita a nivel mundial (2018) consultado en:
<https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/4377/05.pdf>
[Accedido 21-11-2018]
- [6] barita en México (2018) consultado en:
<http://www.prodexa.com.mx/barita.htm>
[Accedido 22-11-2018]
- [7] procesamiento de barita (2018) consultado en:
<https://www.hotelvasco.com.mx/mining/2432/procesamiento-barita-mexico.html#>
[Accedido 24-11-2018]
- [8] obtención de barita (2018) consultado en:
<https://www.bariblock.eu/la-barita/>
[Accedido 24-11-2018]
- [9] producción de barita y sus compuestos (2018) consultado en:
<https://www.asturnatura.com/mineral/barita/1611.html>
[Accedido 27-11-2018]
- [10] contaminación asociada a la barita (2018) consultado en:
<http://otrosmundoschiapas.org/analisis/queeslabarita.pdf>
[Accedido 4-12-2018]

- [11] evaluación de riesgos de la barita (2018) consultado en:
http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1726-22162018000100003
 [Accedido 4-12-2018]
- [12] impactos ambientales por la explotación de barita (2018) consultado en:
http://www.ciget.pinar.cu/Revista/20131/articulos/impactos_ambientales_mineria.pdf
 [Accedido 4-12-2018]
- [13] explotación de barita (2018) consultado en:
<https://cmiguate.org/explotacion-de-barita-en-el-sur-de-mexico-una-situacion-que-previene-al-ixil/>
 [Accedido 5-12-2018]
- [14] historia de barita en México (2018) consultado en:
<http://sinat.semarnat.gob.mx/dgiraDocs/documentos/nl/estudios/2012/19NL2012MD051.pdf>
 [Accedido 5-12-2018]
- [15] baritina usos y propiedades (2018) consultado en:
<https://mineralesdelmundo.com/baritina/>
 [Accedido 7-12-2018]
- [16] barita información y usos del mineral (2018) consultado en:
<https://www.asturnatura.com/mineral/barita/1611.html>
 [Accedido 7-12-2018]
- [17] procesamiento de la baritina (2018) consultado en:
<https://www.911metallurgist.com/metallurgia/procesamiento-de-baritina/>
 [Accedido 7-12-2018]
- [18] Tablas estadísticas (2018) consultado en:
https://es.wikibooks.org/wiki/Tablas_estad%C3%ADsticas/Distribuci%C3%B3n_t_de_Student
 [Accedido 10-12-2018]
- [19] distribución t de Student (2018) consultado en:
<https://estadisticaeninvestigacion.wordpress.com/distribucion-t-de-student/>
 [Accedido 10-12-2018]
- [20] Thomas D. Murphy, Jr , American Cyanamid Co. , Bound Brook, N.J. (2002) Design and analysis of industrial experiments p.p (175-183)

[21] Tablas estadísticas (2018) consultado en:

https://es.wikibooks.org/wiki/Tablas_estad%C3%ADsticas/Distribuci%C3%B3n_t_de_Student

[Accedido 10-12-2018]

[22] tablas y datos estadísticos (2018) consultado en:

<https://estadisticaeninvestigacion.wordpress.com/distribucion-t-de-student/>

[Accedido 10-12-2018]

[23] barita y sus aplicaciones (2018) consultado en:

<http://otrosmundoschiapas.org/analisis/queeslabarita.pdf>

[Accedido 4-12-2018]

[24] **Química Analítica.** Skoog, West, Holler y Crouch

7ª Ed. Mc Graw Hill, 2017

[25] **Química Analítica.** D.A. Marty, D.M. Maxwell y F.J. Holler

6ª Ed. Mc Graw Hill, 2016

[26] **Principios de Análisis Instrumental.** Skoog, Holler y Nieman

5ª Ed. Mc Graw Hill, 2016

13. Apéndices

Tabla 9. Cálculo de desviaciones estándar en las muestras de lixiviación

Cálculo de la desviación estándar para el análisis químico de hierro por medio de absorción atómica			
No. de muestra	concentración de Fe ppm (prueba 5)		
22	0.05	0.21875	0.02847656
23	0.725	0.21875	0.25628906
24	0.05	0.21875	0.02847656
25	0.05	0.21875	0.02847656
Promedio	0.21875	suma cuadrados	0.34171875
Desviación estándar	0.29228357	Ppm	
Desviación estándar	0.02922836	(g/L)	
grados de libertad	3		

Tabla 10. Cálculo de desviación estándar en puntos centrales

concentración de Fe (ppm) punto central			
no prueba	conc de fierro ppm		
26	0.05	0.19175	0.02009306
27	0.617	0.19175	0.18083756
28	0.05	0.19175	0.02009306
29	0.05	0.19175	0.02009306
Promedio	0.19175	suma cuadrada	0.24111675
Desviación estándar	0.2455182	Ppm	
Desviación estándar	0.02455182	(g/L)	
grados de libertad	3		

Tabla 11. Cálculo de desviación estándar para la prueba 7

concentración de Fe (ppm) en prueba 7			
no de prueba	concentración de Fe (ppm)		
30	0.05	0.14175	0.00841806
31	0.05	0.14175	0.00841806
32	0.05	0.14175	0.00841806
33	0.417	0.14175	0.07576256
Promedio	0.14175	suma cuadrada	0.10101675
Desviación estándar	0.15891566	Ppm	
Desviación estándar	0.01589157	(g/L)	
grados de libertad	3		

Tabla 12. Estimación de la desviación estándar ponderada

cálculo de desviación estándar ponderada para el hierro en (g/L)	
0.02699156	(g/L) (s)
con 6 grados de libertad totales	

Con 6 grados de libertad totales y un 95% de confianza la t de Student (leída de Tabla 11 de artículo Murphy) es 2.447

Cálculos estadísticos

Desviación estándar ponderada

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{N}} \quad s = 0.9965$$

Distribución t de Student (confianza al 95% con 8 grados de libertad, n-1=7)

$$t = \frac{X - \mu}{s/\sqrt{n}}$$

$$t = 0.0413$$

Estimación de los factores principales

Efecto principal de Xi

$$\left(\frac{\sum(\text{respuestas de nivel alto de Xi}) - \sum(\text{respuestas de nivel menor de Xi})}{\frac{\text{numero de experimentos factoriales}}{2}} \right) =$$

- Determinación de condiciones para la lixiviación cinética

Peso de la muestra (suposición de 40 g. y un contenido de 0.8% de hierro)

$$\frac{0.8 \text{ g de hierro}}{100 \text{ g de muestra}} (40 \text{ g de muestra}) = 0.32 \text{ g de hierro}$$

Suponiendo 500 ml. de disolución lixivante

$$\text{Concentración de Hierro teórico (CFe)} = \frac{0.32 \text{ gmd de Fe}}{0.5 \text{ L}} = 0.64 \text{ gFe/L} \left(\frac{1000 \text{ ppm}}{1 \frac{\text{g}}{\text{L}}} \right) = 640 \text{ ppm}$$

Suponiendo que se toma un alícuota de 5ml y se afora a 100ml

Concentración final:

$$C_2 = \frac{640 \text{ ppm} (5 \text{ ml})}{100 \text{ ml}} = 32 \text{ ppm}$$

- Cálculo de concentración de ácido clorhídrico

$$\frac{0.8 \text{ g de Fe}}{100 \text{ g de muestra}} (40 \text{ gms de muestra}) = 0.32 \text{ gms de Fe}$$

Masa molar de Fe₂O₃=160

Masa molar de HCl=36.5

$$0.32 \text{ gms de Fe} = \left(\frac{160 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3}{56 \times 2 \text{ g de Fe}} \right) \left(\frac{219 \text{ gms de HCl}}{160 \text{ gms de Fe}_2\text{O}_3} \right) = 0.62 \text{ gms de HCl}$$

$$0.62 \text{ gms de HCl} = \left(\frac{1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ HCl}}{36.5 \text{ g de HCl}} \right) = 0.017 \text{ g/mol HCl}$$

Como la reacción se realiza en 500 ml, la concentración teórica es:

$$CHCl = \left(\frac{0.017 \text{ g HCl}}{0.5L} \right) = 0.0342M \text{ HCl}$$

Usando concentración excesiva (tomando en cuenta otras especies) se aumenta la concentración 5 veces

$$0.0342 \times 5 = 0.15M$$

Usando 3 veces la concentración

$$0.0342 \times 3 = 0.1M$$

- Cálculos para la preparación de ácido clorhídrico

Datos:

36.60%

Gravedad específica (1.1850)

Cantidad para preparar: 2 Lts.

$$0.1M = \left(\frac{\text{moles de HCl}}{1 \text{ Lt de disolucion}} \right) (2 \text{ lts de disolucion}) \left(36.5 \frac{\text{gms HCl}}{\text{mol HCl}} \right) = 7.32 \text{ gms HCl}$$

$$7.32 \text{ gms de HCl} = \left(\frac{100 \text{ g HCl}}{36.6 \text{ g de HCl puro}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{1.185 \text{ g HCl}} \right) = 16.877 \text{ mL HCl}$$

- Calculo para preparar ácido clorhídrico para aforar con un pH=2

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log[\text{HCl}]$$

$$2 = -\log[\text{HCl}]$$

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

Para preparar una solución de HCl 0.01M

$$0.732 \text{ gms de HCl} \left(\frac{100 \text{ g HCl}}{36.6 \text{ g de HCl puro}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{1.185 \text{ g HCl}} \right) = 1.6877 \text{ mL HCl}$$

- Cálculo para la preparación de tiocianato de sodio

$$0.05L \left(\frac{1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ NaSCN}}{1 \text{ Lt}} \right) \left(\frac{100 \text{ gms NaSCN}}{99.20 \text{ NaSCN puro}} \right) \left(\frac{81.076 \text{ gms NaSCN}}{1 \text{ g/mol NaSCN}} \right) \\ = 4.08 \text{ gms. NaSCN}$$

14. Apéndice II

Tabla 13) Efecto de las variables independientes sobre la concentración de hierro

Operación	Concentración De Fe	pH	potencial	Conductividad
$\Sigma(+)$	0.311	3.2	1305	161.11
$\Sigma(-)$	0.2902	2.65	1339	283.5
Diferencia	-0.1591	0.55	-34	-122.39
Efecto del factor	-0.0397	0.1375	-8.5	-30.59
Nivel de insignificancia	0.0467	8.115×10^{-3}	0.839	0.571

Tabla 14. Efecto de las variables independientes sobre la concentración [HCl]

Operación	Con c. De Fe	pH	Potenci al	Conductivida d
$\Sigma(+)$	0.39 67	2.84	1693	368.31
$\Sigma(-)$	0.02 19	3.01	951	76.3
Diferencia	0.37 51	-0.17	742	292.01
Efecto del factor	0.93 7	-0.0425	185.5	73.00
Banda de insignificancia	0.04 67	8.115×10^{-3}	0.839	0.571

Tabla 15. Efecto de las variables independientes sobre la temperatura

Operación	Conc. De Fe	pH	pote ncial	Conductivid ad
$\Sigma(+)$	0.668 9	2.41	136 1	263.21
$\Sigma(-)$	0.97	3.44	128 3	181.4
Diferencia	0.301 1	-1.03	78	81.81
Efecto del factor	0.075 2	0.2575	19.5	20.45
Nivel de insignificancia	0.0467	8.115×10^{-3}	0.839	0.571