

**BIBLIOTECA  C. QUIMICAS**

**UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA  
INCORPORADA A LA U.N.A.M.  
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**

**BENEFICIO DEL MINERAL DE ALABANDITA**

**TESIS**

**PARA OPTAR POR EL TITULO DE**

**QUIMICO**

**ISIDORO VICENTE NORIEGA GARCIA**

**MEXICO, D.F.**

**1964**



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 IBEROAMERICANA**  
**INCORPORADA A LA U.N.A.M.**  
**ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**

**BENEFICIO DEL MINERAL DE ALABANDITA**

**TESIS**

**PARA OPTAR POR EL TITULO DE**

**QUIMICO**

**ISIDORO VICENTE NORIEGA GARCIA**

**MEXICO, D.F.**

**1964**

A mis padres con gratitud y cariño

a mis hermanos

a mis amigos y compañeros

## CONTENIDO

Reconocimiento .....	1
Introducción .....	2
Capítulo I .....	5
Generalidades .....	5
a) Generalidades sobre Alabandita .....	5
1) Estado Natural .....	5
2) Obtención .....	6
3) Propiedades .....	6
b) Generalidades sobre el sulfato manganoso .....	7
1) Estado Natural .....	7
2) Obtención .....	8
3) Propiedades .....	8
4) Usos .....	10
5) Calidades .....	11
Capítulo II .....	12
Parte Analítica .....	12
a) Estudio por Rayos-X .....	12
b) Análisis químico cuantitativo .....	14
Capítulo III .....	24
Parte Práctica .....	24
a) Generalidades sobre cristalización .....	24

1) Formación de núcleos .....	24
2) Crecimiento de los cristales .....	27
b) Desarrollo de la parte práctica .....	31
Capítulo IV .....	39
Breve estudio económico y conclusiones .....	39
Conclusiones .....	41
Bibliografía .....	46

## RECONOCIMIENTO

Deseo expresar mi reconocimiento al Sr. Ing. Guillermo P. Salas por haberme permitido realizar este trabajo en el Instituto de Geología de la U.N.A.M., y muy especialmente al Sr. Ing. Alberto Obregón P. por la dirección y ayuda técnica que me brindó.

Así mismo a los Sres. Ordiales Cué de Minerales y Moliendas de Puebla por su valiosa colaboración.

## INTRODUCCION

Hasta el presente toda la metalurgia del manganeso se ha limitado al beneficio de los óxidos naturales como: Pirolusita, Psilomelán, etc. Poca o ninguna atención se ha dedicado a los otros minerales con alto contenido de manganeso, entre ellos la Alabandita o sulfuro manganeso. Esta actitud es muy fácil de comprender si tomamos en cuenta que el principal consumidor de manganeso es la industria siderúrgica y que uno de los elementos que debe estar ausente de sus materias primas es el azufre, que la Alabandita tiene en cantidades considerables (30.24%).

Con el fin de explorar exhaustivamente las posibilidades de aprovechamiento de varios depósitos de Alabandita existentes en el Estado de Puebla se emprendió el siguiente estudio, iniciándolo con una investigación sobre los usos y mercado del manganeso metálico y sus compuestos industriales. Como resultado de esta investigación se seleccionaron dos productos cuyos precios y mercado son favorables actualmente, se trata de manganeso metálico y de sulfato de manganeso. Teniendo en cuenta las características químicas de la Alabandita se llegó a la conclusión de que se trata de una materia prima especialmente favorable para su industrialización teniendo como etapa final cualquiera



de los dos productos. Como en cualquier tipo de estudio industrial fué el factor económico el que finalmente decidió cual de los dos productos había que obtener.

Si tomamos en cuenta que la Alabandita es un mineral escaso y que los depósitos que nos ocupan sólo han sido cuantificados superficialmente, - dándonos por lo mismo unas reservas relativamente pequeñas, era de primera importancia elegir el proceso cuyas inversiones fueran las menores posibles y cuyo mercado fuera suficientemente amplio, aún cuando el precio no fuera tan atractivo. Estas consideraciones hicieron que se eligiera la obtención de sulfato manganesoso a partir del mineral que deseamos beneficiar.

Para llevar a cabo este beneficio se subdividió el trabajo en varias secciones:

1) Parte analítica, en la cual se hizo un análisis tanto cualitativo como cuantitativo de los elementos que constituyen el mineral, así como del residuo y del producto obtenido en el proceso.

2) Parte experimental, en la cual se efectuaron diversas pruebas para obtener las mejores condiciones de disolución del mineral y de cristalización del producto.

3) En esta tercera sección se hizo un breve estudio económico de los costos de obtención del producto e indicándose también en esta sección las conclusiones a las que se llegó.

# CAPITULO I

## GENERALIDADES S

### A) GENERALIDADES SOBRE ALABANDITA.

1) Estado Natural. - El sulfuro de manganeso al estado natural constituye la Alabandita, la cual cristaliza en el sistema isométrico y tiene una dureza de 3.5 a 4 en la escala de Mohs. Su estudio por Rayos X revela una estructura semejante a la de la Halita. La simetría es tetraedral. Tiene una fractura cúbica perfecta, una densidad de 3.95, lustre submetálico, raya verde-olivo y el color es negro de hierro (1).

2) Obtención. - Bubigny (2) ha reproducido la Alabandita, precipitando las soluciones de acetato de manganeso con ácido sulfhídrico, dejando en reposo, el precipitado amorfo obtenido en el seno del licor, durante muy largo tiempo (cinco años), a una temperatura entre 5°C. y 35°C. Operando en vaso cerrado, la cristalización de la sal amorfa se efectúa rápidamente, a una temperatura de 100°C.

Mourllot (2) ha utilizado la reducción del sulfato de manganeso con carbón y Schnieder (2) la reducción del sulfato de manganeso con azufre en

presencia de carbonato de sodio. El sulfuro amorfo se transforma en el sulfuro amarillo verdoso que cristaliza en el sistema hexagonal, cuando se le calienta y se hace pasar una corriente de gas sulfhídrico bien seco, Sidot (2). También se puede obtener, cuando el óxido o el carbonato de manganeso se hacen reaccionar con azufre o ácido sulfhídrico, o mediante lavados de las sales manganosas con sulfuros alcalinos a una temperatura de  $180^{\circ}\text{C}$ .; también la acción de los hiposulfitos sobre las soluciones de sulfato manganoso a una temperatura entre los  $140^{\circ}\text{C}$ . y los  $200^{\circ}\text{C}$ .; otra forma es hacer reaccionar el sulfuro de carbono sobre el manganeso, el óxido o los permanganatos alcalinos.

3) Propiedades. - El sulfuro anhídrico es un cuerpo apenas coloreado en verde que se vuelve café al contacto del aire. Calentado al abrigo del aire no funde más que a una temperatura muy elevada, a diferencia del sulfuro de hierro que es muy fusible. Tal propiedad permite explicar el papel favorable ejercido por el manganeso sobre los aceros sulfurados.

Calentado al aire se oxida con desprendimiento de gas sulfuroso y formación de óxido manganoso rojo. El vapor de agua lo descompone lentamente con formación de óxidos salinos y desprendimiento de una mezcla de hidrógeno y ácido sulfhídrico, Regnault (2). El cloro apenas lo ataca, el fluor no reacciona más que al rojo, el bromo lo ataca a una temperatura elevada. Con

el yodo la reacción se produce a  $600^{\circ}\text{C}$ . en tubo sellado, Mourllot (2). Calentado al abrigo del aire con óxido de plomo da gas sulfuroso y deja un residuo de óxido, Vertier (2). Todos los ácidos aún los más diluidos lo disuelven fácilmente con desprendimiento de ácido sulfhídrico. El gas carbónico lo descompone poniendo en libertad el gas sulfhídrico.

La Alabandita se encuentra en Rumanía en Nagy-Ag. En Francia en Aderville. En el Perú, en Morococha Provincia de Junin. En México en la mina la Preciosa, en el cerro Tlachique Puebla. En el Japón en Saimy-Oji, Ugo. En los Estados Unidos es bastante abundante en Tombstone, Arizona, en Summit Colorado (1); también se encuentra en las escorias de los altos hornos.

## B) GENERALIDADES SOBRE EL SULFATO MANGANOSO.

1) Estado Natural. - El sulfato manganoso existe en la naturaleza, hidratado o como sulfato doble. El heptahidrato y el monohidrato constituyen respectivamente la Mallardita y la Szmikita naturales.

La Szmikita cristaliza probablemente en el sistema monoclinico, tiene una densidad de 3.15 y es de color blanquecino rosado. Se encuentra en Felsöbanya (Baia Seprie) Rumanía. La Mallardita tiene un aspecto de masas fibrosas, y se encuentra en el cañón Butterfield, Utah (1).

2) Obtención. - El sulfato de manganeso puede prepararse tratando un compuesto de manganeso con ácido sulfúrico.

Un procedimiento mediante el cual se obtiene más del 50% de la producción anual de los Estados Unidos (3) es el siguiente:

Se trata el bióxido de manganeso de alta calidad con ácido sulfúrico y un reductor, este procedimiento se puede representar por la siguiente ecuación:



Otra fuente importante de sulfato manganoso comercial en los Estados Unidos es el coproducto obtenido en la fabricación de la Hidroquinona (4 y 5).

3) Propiedades. - La sal anhidra es una masa blanca de sabor ligeramente amargo, con una densidad de 3.28 a 16°C. y con un peso molecular de 151.06. A una temperatura de 700°C. la sal funde sin descomponerse y a 850°C. sufre una descomposición análoga a la que experimenta el sulfato ferroso y deja un residuo de sesquióxido. La reducción por carbón da sucesivamente oxisulfuro y después el óxido. Con el hidrógeno y el óxido de carbono se comporta de la misma manera. Calentado con azufre se transforma en sulfuro. Calentado con nitrato de sodio da vapores nitrosos y deja un óxido sufi-

cientemente rico en oxígeno que puede servir para la preparación de cloro. Es delicuescente; con el agua se endurece como el yeso. Se disuelve en el agua hidratándose. Es insoluble en acetona. En solución es estable, sin embargo cuando es muy diluída se oxida muy lentamente al aire dejando un depósito obscuro de óxido. La solubilidad en alcohol absoluto es nula.

Las soluciones no son alteradas por ebullición con azufre ni calentándose con hiposulfito de sodio a  $120^{\circ}\text{C}$ ., pero entre  $140^{\circ}\text{C}$ . y  $200^{\circ}\text{C}$ . el hiposulfito da una mezcla de sulfuro manganoso y de azufre. El ácido clorhídrico aún por evaporación no desplaza más que una pequeña cantidad extremadamente débil de ácido sulfúrico.

Las propiedades de los hidratos del sulfato manganoso son las siguientes:

El sulfato monohidratado de peso molecular 169.01 y con una densidad de 3.25, no es estable más que entre las temperaturas límites de  $57^{\circ}\text{C}$ . y  $117^{\circ}\text{C}$ .; por arriba o por debajo de ellas tiende a hidratarse o a dar la sal anhidra respectivamente. El dihidrato que tiene un peso molecular de 187.03, una densidad de 2.56, es estable nada más que entre los  $40^{\circ}\text{C}$ . y  $47^{\circ}\text{C}$ . La sal con tres moléculas de agua con un peso molecular de 205.05 y de densidad -

El tetrahidrato con peso molecular de 223.04 y densidad de 2.25, es estable entre  $32^{\circ}\text{C}$ . y  $35^{\circ}\text{C}$ . El tetrahidrato con peso

molecular de 223.06 y con una densidad de 2.10 es estable entre 18°C. y 30°C. y eflorrece lentamente al aire. El pentahidrato, de peso molecular 251.08 y con densidad de 2.10 es estable entre 8°C. y 18°C. El sulfato manganeso con seis moléculas de agua es estable entre -5°C. y +8°C. y tiene un peso molecular de 259.10. El heptahidrato, existe en cristales monoclinicos que no son estables más que entre las temperaturas de -5°C. y -10°C. y con un peso molecular de 277.11 y una densidad de 2.09.

4) Usos. - Aproximadamente 18 000 toneladas (3) de sulfato de manganeso se usan anualmente en fertilizantes o se pulverizan directamente sobre la cosecha para contrarrestar las deficiencias de manganeso en el suelo. Se añade también al pienso para los animales; ya que el manganeso es un elemento esencial para el metabolismo del calcio en el crecimiento y desarrollo normales, también tiene un papel importante en la producción de la leche.

Entre las aplicaciones industriales se encuentra su uso como catalizador despolimerizante en el proceso de obtención de la viscosa, y como un intermedio en la fabricación de fungicidas; también en la obtención de agentes catalíticos que se emplean en la oxidación de muchos compuestos orgánicos, tales como los aceites secantes para pinturas.

El sulfato de manganeso es también un intermedio en el proceso para



la fabricación de manganeso metálico electrolítico y en algunos casos en la producción de óxidos de manganeso.

5) Calidades. - Se obtienen dos calidades principalmente, sulfato de manganeso de 65% y 75%, que contienen sulfato de amonio.

Una calidad de 70% se fabrica como coproducto de la Hidroquinona y contiene aproximadamente 11 % de sulfato de amonio y 17% de sulfato de magnesio. También se produce comercialmente un producto de mejor calidad, esencialmente monohidrato puro, para usarlo en alimentos para gallinas.

Diversos elementos como níquel, cobalto, boro, cobre y estaño, que se encuentran en el producto en forma de indicios (Total aproximado de --- 0.6%) resultan tanto de hallarse naturalmente en el mineral o porque han sido añadidos expresamente para aumentar la eficiencia de la calidad agrícola del sulfato de manganeso, como nutrientes para las plantas.

## CAPITULO II

### PARTE ANALITICA

Esta parte consta de dos secciones: la primera corresponde a los estudios por Rayos-X del mineral, del residuo y del producto; la segunda corresponde a los análisis químicos cuantitativos de los elementos que constituyen el mineral, el residuo y el producto.

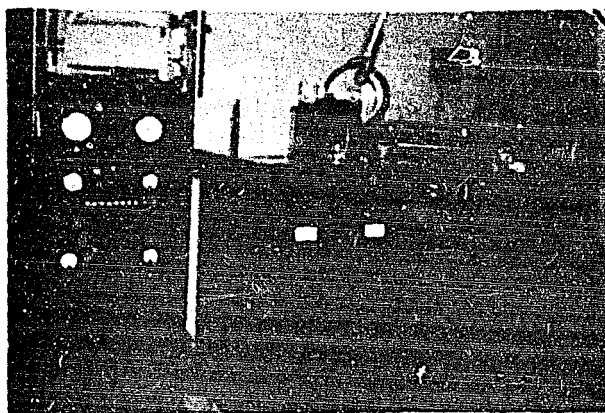
A) ESTUDIO POR RAYOS-X. - Para llevar a cabo estos estudios se solicitó la ayuda del Ing. Renán Pérez Priego, técnico a cargo de este departamento en el Instituto de Geología, para correr dos fluorescencias, una para el mineral y otra para el residuo, así como para correr también dos difracciones, una para el producto obtenido y otra para una muestra cedida por Ingeniería Industrial S. A. y así poder compararlas.

Las técnicas seguidas para el análisis por Rayos-X pueden dividirse en dos grupos fundamentalmente: fluorescencia y difracción.

Para la primera se utilizan los Rayos-X secundarios producidos por el material al ser excitado por el haz de Rayos-X primarios, para determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos que existen en el material a

examinar.

La técnica de difracción aprovecha las redes moleculares de los diversos materiales para poder clasificarlos y así saber los compuestos que existen en ellos. En esta forma es posible clasificar materiales cuyo tamaño de partícula, o falta de cristalización adecuada, hacen muy difícil la aplicación de otros métodos.



Con el aparato Philips Norelco, mostrado en la fotografía, se obtuvieron las gráficas presentadas, las cuales fueron interpretadas por comparación con tarjetas suministradas por el A.S.T.M., mediante esta comparación se legó a definir los compuestos de las muestras trabajadas.

Las condiciones de trabajo para la obtención de las gráficas se expres

Para la fluorescencia del mineral las condiciones fueron las siguientes:

Anticátodo de tungsteno, detector contador Geiger, Kilo voltios 38, miliamperios 18, sensibilidad 64-16, tiempo de conteo 4, vacío parcial, muestra girando, cristal de fluoruro de litio.

Para la fluorescencia del residuo las condiciones fueron:

Anticátodo de molibdeno, filamento de tungsteno, detector contador Geiger, Kilovoltios 45, miliamperios 20, sensibilidad 2, tiempo de conteo 4, sin vacío, muestra girando y con cristal de cloruro de sodio.

Para las dos difracciones las condiciones de operación fueron las siguientes:

Anticátodo de cobre, filamento de tungsteno, detector contador Geiger, Kilovoltios 35, miliamperios 20, sensibilidad 2, tiempo de conteo 4, sin vacío y la muestra girando.

Los resultados obtenidos se pueden ver en el cuadro número 1 y las gráficas en el apéndice.

B) ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO. - Teniendo como base los

resultados obtenidos en el estudio anterior, se elaboró una marcha analítica para la cuantificación de los elementos contenidos en el mineral, el residuo y el producto. Para ello se utilizaron las referencias (6, 7, 8).

1) Manganeso. - Se pesa una muestra triturada a 100 mallas y seca (0.5g. a 1.0 g.), se disuelve en agua regia, se añade ácido sulfúrico (20 ml. 1:1 V/V) y se calienta hasta desprendimiento de humos blancos y densos de éste, se enfría, se lavan las paredes del matraz, se diluye con agua (100 ml.) Se añade óxido de cinc hasta tener un exceso de éste, se añaden unas gotas de ácido nítrico (1:1 V/V), se diluye con agua y se calienta, se tiula en caliente con solución 0.1 N de permanganato de potasio hasta coloración rosa de la solución sobrenadante.

Cálculo:

$$\frac{\text{Ml.} \times \text{N} \times \text{Me.} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Mn}$$

2) Determinación de los demás cationes. - Se pesa una muestra seca y tritura a 100 mallas (5.0g.), se disuelve en ácido sulfúrico (20 ml. 1:1 V/V) en caliente, se añaden 50 ml. de agua y 30 ml. de agua regia y se lleva a se quedad la solución resultante. Se añade agua para solubilizar las sales, se filtra y se lava el precipitado con agua caliente y ácido sulfúrico (2% V/V) --

(cinco veces) y luego con agua caliente sola (cinco veces).

El precipitado que quedó en la operación anterior se pasa a un vaso de precipitados y se le añade 20 ml. de acetato de amonio (saturado), se calienta por veinte minutos y se satura con sulfuro de hidrógeno, se filtra nuevamente, quedando el plomo y el material insoluble en el filtro y en el filtrado queda el calcio, para comprobar su presencia se añade amoníaco hasta alcalinizar la solución y oxalato de amonio (1 g.). Si precipita el oxalato de calcio, se filtra éste, se lava el precipitado, y se pasa a un vaso donde se disuelve con ácido sulfúrico (1:1 V/V) y se titula en caliente con solución 0.1 N de permanganato de potasio hasta coloración rosa de la solución.

Si hay seguridad de que no está presente el calcio entonces se hacen pasar los 20 ml. de acetato de amonio (saturado) por el filtro lavándolo muy bien con agua caliente (10 veces) y omitiendo el tratamiento con ácido sulfhídrico. El filtro con el precipitado se seca y calcina, se enfría y se pesa, siendo éste peso el insoluble.

Cálculo:

$$\frac{\text{peso} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ insoluble}$$

En la operación anterior se le añade ácido tartárico (1.0g.)

y ácido ascórbico (0.1g.) y amoníaco hasta alcalinidad, se calienta y se titula con una solución 0.01 N de la sal disódica del ácido etilén diamino tetracético (Versenato), usando negro de eriocromo como indicador, hasta vire a color azul de la solución, la titulación se efectúa en caliente.

Cálculo:

$$\frac{\text{ml.} \times \text{N} \times \text{Me.} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Pb.}$$

3) Filtrado de la disolución de las sales de la muestra. - Se añade -- ácido sulfúrico a que la solución contenga un 5 % de exceso del ácido, se satura con sulfuro de hidrógeno y se filtra, el precipitado se lava y luego se disuelve con ácido clorhídrico (1:1 V/V) 5 ml. y agua (10 ml.), se calienta y se añade amoníaco a alcalinizar y ácido acético a neutralizar, se añade yoduro de potasio (1.0g.) y se titula con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio, en frío y usando una solución de almidón como indicador.

Cálculo.

$$\frac{\text{ml} \times \text{N} \times \text{Me.} \times 100}{\text{Peso muestra}} = \% \text{ Cu.}$$

El filtrado anterior lo llevamos a volumen conocido, se toma una ali-

mentación bien, se añaden 10 ml. de ácido clorhídrico (1:1 V/V),

cloruro estannoso (al 25 % V/V) o decoloración de la solución, 5 ml. de cloruro mercuríco, y 25 ml. de solución Zimermann-Reinhart y se titula con solución 0.1 N de permanganato de potasio, en frío hasta coloración rosa de la solución.

Cálculo:

$$\frac{\text{ml.} \times N \times \text{Me.} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Fe.}$$

Para determinar el aluminio se toma otra alícuota, se añaden 5.0 g. de cloruro de amonio, hidróxido de amonio a alcalinidad, se filtra y se lava, se redissuelve el precipitado y se reprecipita; el precipitado se seca y se calcina, dejándolo enfriar y luego pesándolo.

El calcinado anterior se funde con piro sulfato de potasio y se disuelve con ácido sulfúrico (1:1 V/V) y agua, primero en frío y luego en caliente; se deja enfriar y se lleva a volumen (100 ml.), se toma una alícuota y se pasa a un matraz aforado donde se le añade ácido nítrico (10 ml. al 25 % V/V) y sulfocianuro de potasio 10 M (10 ml.) y se lee en el fotocolorímetro utilizando un filtro de 470 mμ.

Se toma otra alícuota y se pasa a un matraz aforado donde se le añade ácido sulfúrico, ácido fosfórico siruposo (85%), metaperiodato de potasio y pa



ra eliminar los cloruros presentes se añade nitrato de plata, se calienta ligeramente, se deja enfriar y se lee en el fotocolorímetro con filtro de 540 mμ.

Se obtienen los porcentajes de las curvas para hierro y manganeso y luego restando la suma de estos porcentajes del peso de los óxidos mezclados se obtiene el porcentaje de aluminio.

4) Filtrado de la precipitación de hierro, manganeso y aluminio. - A este filtrado se le añade hidróxido de amonio a alcalinizar y peróxido de hidrógeno para eliminar el resto del manganeso como óxido, se filtra y se lava el precipitado, eliminándose éste y prosiguiendo con el filtrado, se agrega hidróxido de amonio a alcalinizar y se satura la solución con sulfuro de hidrógeno, se filtra y se lava el precipitado. Este se disuelve pasando por el filtro una solución que contenga 10 ml. de ácido clorhídrico (concentrado) en 20 ml. de agua, se calienta y se añade cloruro de amonio (0.5 g.) se diluye un poco con agua y se titula con solución 0.1 N de ferrocianuro de potasio usando como indicador externo nitrato de uranio.

Cálculo:

$$\frac{\text{ml.} \times \text{N} \times \text{Me.} \times 100}{\text{Peso muestra}} = \% \text{ Zn.}$$

Al filtrado anterior se añade hidróxido de amonio a alcalinizar y sufi-

ciente oxalato de amonio para precipitar el calcio, se calienta y se deja reposar durante un periodo de tiempo prolongado, se filtra, se lava, y el precipitado se pasa a un vaso, en donde se le añaden 5 ml. de ácido sulfúrico -- (1:1 V/V) y 100 ml. de agua se calienta y se titula con solución 0.1 N de permanganato de potasio hasta coloración rosa de la solución.

Cálculo:

$$\frac{\text{ml.} \times \text{N} \times \text{Me.} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Ca.}$$

Al filtrado de la operación anterior se añaden 4 g. de ácido tartárico y amoníaco y se titula con solución 0.01 N de la sal disódica del ácido etilén diamino tetra acético (Versenato) usando como indicador negro de eriocromo.

Cálculo:

$$\frac{\text{ml.} \times \text{N} \times \text{Me.} \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Mg.}$$

5) Determinación de azufre total.- Se pesa una muestra triturada a 100 mallas y seca (0.5 g. a 1.0g.) en crisol de hierro o niquel, se añade suficiente oxilita o hidróxido de potasio, se tapa el crisol y se lleva a fusión suave de la mezcla y luego por 10 minutos sobre el mechero, se deja enfriar

CUADRO N°1 FLUORESCENCIA POR RAYOS-X

DE TERMINACION	ELEMENTOS ENCONTRADOS
MINERAL	Mn, Fe, Zn, Pb, Cu, Sb, Ag, Cd, V
RESIDUO	Fe, Zn, Pb, Cu, Mn

CUADRO N°2 ANALISIS DEL MINERAL (100%)

ELEMENTOS	PORCIENTOS	
HUMEDAD	0.89	%
INSOLUBLE	0.60	%
AZUFRE	30.24	%
MANGANESO	49.50	%
HIERRO	7.69	%
CINC	6.52	%
PLOMO	2.58	%
CALCIO	1.54	%
ALUMINIO	0.34	%
MAGNESIO	0.07	%
COBRE	0.38	%
TOTAL	100.35	%

CUADRO N°3 ANALISIS DEL RESIDUO

ELEMENTOS	PORCIENTOS	
	A) 10 %	B) 100 %
HUMEDAD	0.22	2.20
INSOLUBLE	0.14	1.40
HIERRO	1.92	19.20
MANGANESO	4.15	41.50
CINC	1.62	16.20
PLOMO	1.41	14.10
CALCIO	0.38	3.80
COBRE	0.09	0.90
ALUMINIO	0.08	0.80
MAGNESIO	0.01	0.10
TOTAL	10.02	100.20

CUADRO N°4 ANALISIS DEL PRODUCTO

MUESTRA N°	% MANGANESO	% SULFATO	TOTAL %
10	32.47	56.62	89.09
11	32.86	57.01	89.87
12	32.47	58.64	91.11
13	32.07	63.10	95.17
14	32.07	63.96	96.03
15	32.66	64.68	97.54
16	32.86	64.82	97.68
17	32.07	64.07	96.14

agitando el crisol para que la masa se pegue a las paredes, y luego se introduce, enfriándolo poco a poco, en un vaso que contiene agua (300 ml.) y se deja a disolución, se acidula con ácido clorhídrico (25 ml. 1:1 V/V), se añade peróxido de hidrógeno, se calienta, se saca el crisol y se lava muy bien, se filtra y se lava el precipitado con agua caliente y un poco de ácido clorhídrico (2%) se calienta casi a ebullición la solución que se filtró y se añade gota a gota hasta tener un exceso de cloruro de bario, se deja reposar, se filtra y se lava el precipitado con agua, se seca, se calcina, se deja enfriar y se pesa.

Cálculo:

$$\frac{\text{Peso} \times 0.13734 \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ S.}$$

6) Determinación de azufre como sulfato. - Se pesa una muestra seca (0.5 g.); se pasa a un vaso de precipitados de 300 ml. y se le añade ácido clorhídrico (5 ml. 1:1 V/V) y agua (20 ml. ), se calienta hasta disolución de la muestra y se diluye con agua (150 ml.) se calienta y se añade cloruro de bario gota a gota hasta tener un exceso de éste, se deja reposar y se filtra, se lava el precipitado con agua, se seca, se calcina, se deja enfriar y se pesa.

Cálculo:

$$\frac{\text{Peso} \times 0.343 \times 100}{\text{peso muestra}} = \% \text{ Sulfato.}$$

Los resultados obtenidos se pueden ver en los cuadros 2, 3 y 4.

## CAPITULO III

### PARTE PRACTICA

**A) GENERALIDADES SOBRE CRISTALIZACION.** - En un sentido general puede definirse la cristalización como la precipitación de una sustancia sólida en una solución por haber pasado el punto de saturación. El mecanismo de este proceso es muy complejo ya que envuelve los fenómenos de difusión, formación de núcleos y crecimiento de los cristales. Para que se produzca la cristalización es necesario que haya sobresaturación; es decir, que la solución contenga al menos momentaneamente más soluto que el valor de saturación para las condiciones dadas de temperatura, presión y composición. Esta sobresaturación puede producirse de tres maneras: 1) Variando la temperatura de modo que disminuya la solubilidad, 2) Eliminando el disolvente por evaporación y 3) cambiando la naturaleza de la solución por adición de una sustancia que sea miscible con el disolvente para producir una solución en la cual es menos soluble el soluto original.

**FORMACION DE NUCLEOS.** - Como antes se dijo, para producir la formación o la nucleación de los cristales es necesario algún grado de sobresaturación. En vista del hecho de que diferentes sustancias muestran grados

variables de sobresaturación, Ostwald (9) sugirió en 1897 la teoría de que tal vez fuera posible trazar otra curva semejante a la de solubilidad que diera el límite de sobresaturación por encima del intervalo de temperaturas para una substancia dada. Miers (10) al estudiar la concentración de varias soluciones en presencia de sus cristales de fase sólida durante el enfriamiento, confirmó esta teoría y llegó a la conclusión de que podría trazarse una curva de supersolubilidad, casi paralela a la curva de saturación. La región de concentraciones mayores que las indicadas por la curva de supersolubilidad, en la cual podía producirse la cristalización espontánea, se llamó región lábil. Se sugirió que en la región entre las curvas de solubilidad y supersolubilidad, era posible el crecimiento de los cristales pero no la formación de núcleos.

La figura 1. ilustra la teoría de Miers.

Trabajando con soluciones acuosas de sales mediante la siembra de cristales, Ting y Mc Cabe (11) hallaron dos curvas de sobresaturación que daban tres regiones más allá de la solubilidad normal. La posición de esas curvas variaba según las condiciones en que se operaba, en especial la rapidez de enfriamiento y el grado de agitación. Los resultados obtenidos por Ting y Mc Cabe están representados en la figura 2. En la región metaestable crecen los cristales, pero no se forman núcleos. En el intervalo intermedio los cristales

siguen creciendo y se forman núcleos con rapidez creciente. En la región lábil se produce el crecimiento y la nucleación rápida de los cristales.

Empezando con una solución no saturada en A, supongamos que se introduce un cristal como cebo cuando se alcanza la línea de saturación en B y que se produce lentamente el enfriamiento en la dirección A, B, C, D, E. En C Ting y Mc Cabe hallaron la formación de núcleos en la solución agitada. Observaron ésto como un chisporroteo cuando se hacía pasar la luz a través de la solución en ángulo recto con la visual del observador. En cualquier punto más allá de D se producían cristales, y la concentración bajaba hacia el valor de la saturación. La región intermedia tiende a desaparecer con velocidades pequeñas; esto es, cualquier solución sobresaturada, sembrada, es probable que muestre alguna vez la nucleación.

Ross (12) expuso una idea nueva sobre la formación de cristales. Sugirió que el proceso de disolución de una sal en agua podría implicar una reacción química que diera como resultado la formación de moléculas de hidratos de soluto. La composición de estos hidratos cambia con la temperatura, al desplazarse el equilibrio. Cuando mayor es la hidratación tanto más bajo es el punto de fusión. Muchos de estos hidratos no pueden existir en la fase sólida más que a temperaturas extremadamente bajas, y sería imposible aislar la fase



sólido a causa de la formación de hielo antes de llegar a la temperatura requerida. Según esta teoría, la formación de un cristal puede compararse a la congelación y considerarse como un fenómeno semejante a la formación de hielo en agua. A medida que desciende la temperatura de una solución, se congela un hidrato y pasa al estado sólido.

CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES. - El punto de partida para estudiar la formación de los cristales es enfocar la atención sobre un solo cristal, que puede ser uno de los muchos presentes en una solución que está cristalizando.

Como lo indica Mc Cabe (13), para que pueda producirse el desarrollo de un cristal, es necesario que el soluto se difunda desde la solución que rodea a los cristales hasta llegar a la cara del cristal y se oriente en la red cristalina. La difusión puede producirse si existe una diferencia de concentración en la vecindad inmediata de la cara del cristal. Esto exige que la mayor parte de la solución esté sobresaturada en algún grado. En muchas reacciones heterogéneas la difusión del material que reacciona es evidentemente el factor decisivo. Hay indicios de que en el crecimiento de los cristales la difusión del soluto desde la mayor parte del líquido hasta la cara del cristal no es el único proceso que ocurre.

est. t. que afecta el proceso, difícilmen

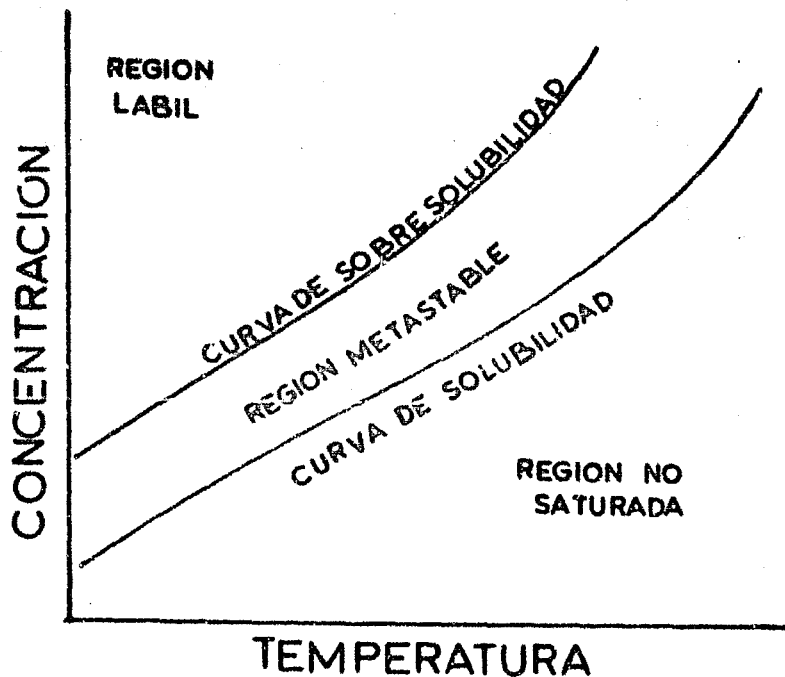
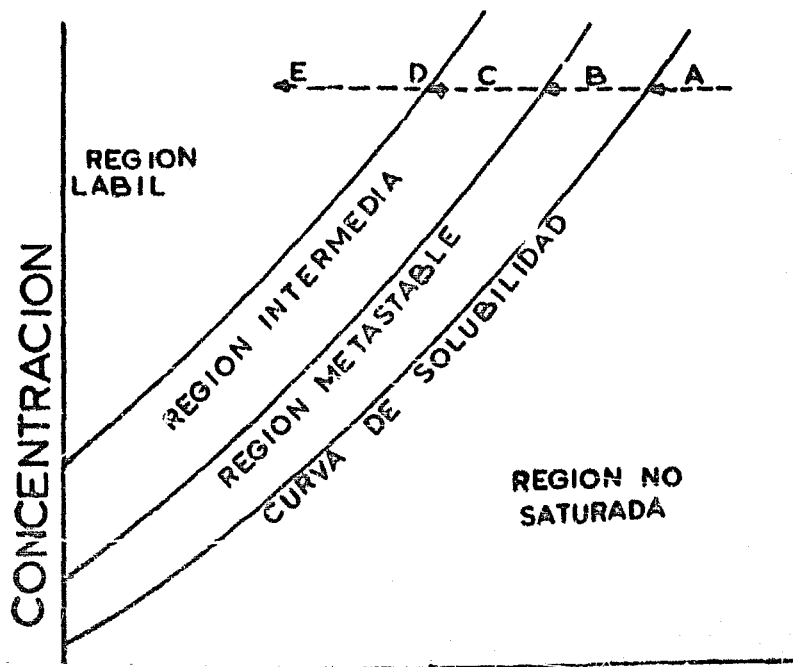


Fig.1 Teoría de la sobresaturación de Miers.



te sería posible que algunas caras crecieran más aprisa que otras en contacto con la misma solución; esto es necesario si los cristales no han de cambiar de forma durante el crecimiento. Por otro lado si la difusión por sí sola fuera la clave para el desarrollo de los cristales, todos los cristales manifestarían tendencia a tener una forma globular en lugar de ser polihedros.

Ross (12) ha presentado pruebas que indican que el acto de la difusión es a menudo tan lento, que frena el crecimiento del cristal.

El hecho de que un cristal en crecimiento mantenga las aristas agudas y las caras planas, y el hecho de que las diferentes caras de casi todos los cristales muestren distinta rapidez de crecimiento, indican que las fuerzas potentes de orientación en la superficie del cristal introducen factores, además de la difusión, que influyen en el crecimiento.

Ross (12) ha aportado pruebas fotográficas de que los diferentes núcleos individuales tienen un campo de atracción débil, mientras que los cristales pequeños muestran un campo potente. También sugiere que los núcleos y los aglomerados del núcleo se unen para formar los cristales pequeños y que estos crecen atrayendo núcleos, que se unen de una manera ordenada a los cristales en formación. Cada sustancia cristalina parece tener su propia rapidez inherente de crecimiento, que se relaciona de alguna manera con la fuerza atrac-

tiva en cada cara diferente del cristal a la cual se une por el fenómeno antes indicado, también se observó que cuanto más se parece un cristal a una aguja, tanto más fuerte es su campo de fuerza, y que cuando dos cristales se juntan o cruzan parecer haberse reducido la potencia de sus campos individuales.

Resumiendo las últimas investigaciones experimentales (9) relacionadas con la formación de núcleos y el crecimiento de cristales, parece que sucede lo siguiente: en presencia de los cristales que sirven de cebo, tan pronto como se entra en la región sobresaturada empiezan a formarse núcleos. Algunos de estos se depositan inmediatamente sobre los cristales relativamente grandes que sirven de cebo, debido a la mayor atracción de los cristales. Si se extiende la sobresaturación, es posible que el depósito de núcleos no pueda hacerse con la misma rapidez con que se forman y habrá núcleos libres en la solución. Al aumentar la sobresaturación, esos núcleos crecen algo y con el tiempo alcanzan un tamaño tal que pueden verse. Este es el punto observado por Ting y McCabe, que dá el límite entre las regiones metaestable e intermedia.

Cuando el número de cristales pequeños es suficiente para capturar todos los núcleos con la misma rapidez con que se forman no se produce nueva aglomeración de núcleos y el número de cristales permanece constante.

También hay que tener en cuenta que durante el almacenamiento se

tropieza a menudo con el fenómeno de la aglomeración o apelmazamiento de los cristales. Los principales factores que influyen en éste fenómeno son: El contenido de humedad, la presencia de impurezas, el tamaño de las partículas, la presión, la temperatura, la duración del almacenamiento, la posible transición de una forma cristalina a otra y el tratamiento con agentes acondicionadores.

B) PARTE PRACTICA. - En esta parte se efectuaron diversas pruebas con el fin de obtener las mejores condiciones posibles tanto en el tratamiento del mineral con ácido sulfúrico, como en la cristalización de la solución obtenida.

1) Lixiviación del mineral. - Teniendo en cuenta que la Alabandita es soluble en ácidos diluidos; se efectuaron varias pruebas para encontrar tanto la cantidad de ácido sulfúrico como la de agua que dieran los mejores resultados. Los datos obtenidos de estas pruebas se pueden ver en el cuadro número 5.

A) Cálculos efectuados para las diversas pruebas:

1) Contenido de sulfuro manganeso en las muestras tomadas del mineral:

a) Para las muestras de 10 g.:

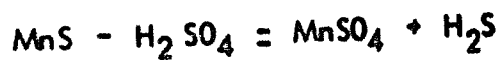
$$\begin{array}{l} 100 \% - 10 \text{ g.} \\ 79.74 \% - x \end{array} \quad x = 7.97 \text{ g. de MnS.}$$

b) Para la muestra de 500 g.:

$$\begin{array}{l} 100 \% - 500 \text{ g.} \\ 79.74 \% - x \end{array} \quad x = 398.70 \text{ g. de MnS.}$$

2) Cantidad de ácido sulfúrico:

Para obtener la cantidad de ácido sulfúrico necesaria se basaron los cálculos en la siguiente reacción:



a) Para las muestras de 10 g. :

Datos:

Contenido de sulfuro de manganeso: 7.97 g.

Peso molecular del ácido sulfúrico: 98

Peso molecular del sulfuro manganeso: 87

Densidad del ácido sulfúrico empleado: 1.8 g./ml.

Según la reacción anterior tenemos:

$$\begin{array}{r} 87 \text{ g.} - 98 \text{ g.} \\ 7.97 \text{ g.} - x \end{array} \quad x = 8.97 \text{ g. de ácido sulfúrico}$$

Como conocemos la densidad del ácido sulfúrico, sustituimos los valores obtenidos en la siguiente ecuación:

$$V = \frac{P}{D}$$

Donde:

V = volumen

P = Peso del ácido

D = Densidad del ácido

Substituyendo los valores tendremos:

$$V = \frac{8.97}{1.8} = 4.98 \text{ ml. de ácido sulfúrico}$$

b) Para la muestra de 500 g.

Datos:

Contenido de sulfuro manganoso: 398.70 g.

Peso molecular del ácido sulfúrico: 98

Peso molecular del sulfuro manganoso: 87

Densidad del ácido sulfúrico empleado: 1.8 g./ml.

Siguiendo la secuencia del cálculo anterior tendremos:

$$\begin{array}{r}
 87 \text{ g.} - 98 \text{ g} \\
 398.70 \text{ g.} - x
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 x = 449.11 \text{ g. de ácido sulfúrico}
 \end{array}$$

Substituyendo los valores en la ecuación anterior:

$$V = \frac{449.11}{1.8} = 249.50 \text{ ml. de ácido sulfúrico}$$

c) En las pruebas 1 a 10 se empleó la misma cantidad de ácido sulfúrico pero se hicieron diferentes diluciones con agua; en las pruebas 11 a 18 se utilizó un exceso de ácido sulfúrico y los cálculos son los siguientes:

Como se conocen los volúmenes teóricos necesarios, que son los calculados anteriormente, se pueden calcular los volúmenes necesarios para los siguientes excesos:

1) Para 10 %

$$\begin{array}{r}
 4.98 \text{ ml.} - 100 \% \\
 x \text{ ml.} - 110 \%
 \end{array}
 \quad
 x = 5.47 \text{ ml.}$$

2) Para 25 %

$$\begin{array}{r}
 4.98 \text{ ml.} - 100 \% \\
 x \text{ ml.} - 125 \%
 \end{array}
 \quad
 x = 6.25 \text{ ml.}$$

3) Para 37%

$$\begin{array}{r}
 4.98 \text{ ml.} - 100 \% \\
 x \text{ ml.} - 137 \%
 \end{array}
 \quad
 x = 6.87 \text{ ml.}$$



4) para 58 %

$$\begin{array}{l} 4.98 \text{ ml.} - 100 \% \\ x \text{ ml.} - 158 \% \end{array} \quad x = 7.81 \text{ ml.}$$

5) para 88 %

$$\begin{array}{l} 4.98 \text{ ml.} - 100 \% \\ x \text{ ml.} - 188 \% \end{array} \quad x = 9.37 \text{ ml.}$$

6) para 117 %

$$\begin{array}{l} 4.98 \text{ ml.} - 100 \% \\ x \text{ ml.} - 217 \% \end{array} \quad x = 10.93 \text{ ml.}$$

7) para 151 %

$$\begin{array}{l} 4.98 \text{ ml.} - 100 \% \\ x \text{ ml.} - 251 \% \end{array} \quad x = 12.50 \text{ ml.}$$

8) para 25% en la muestra de 500 g.

$$\begin{array}{l} 249.50 \text{ ml.} - 100 \% \\ x \text{ ml.} - 125 \% \end{array} \quad x = 313.40 \text{ ml.}$$

2) Cristalización de las soluciones obtenidas en cada una de las pruebas.

En las pruebas 1 a 17 la cristalización se llevó a cabo calentando las soluciones a una temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$ . hasta sequedad, a la presión atmosférica y sin agitación, calentando luego la masa obtenida a una temperatura de  $450^{\circ}\text{C}$ . para eliminar toda el agua; la prueba 18 se cristalizó a una temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$ . recolectando los cristales formados en la solución hasta casi -

agotar ésta. Los cristales así obtenidos se secaron a una temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ . para tener la seguridad de que el sulfato manganesoso obtenido fuera monohidratado.

### Cálculos:

a) Para obtener el peso teórico:

1) Para sulfato de manganeso anhidro

a) Contenido de manganeso en las muestras tomadas:

a) Para 10 g. - Según los análisis el porcentaje de manganeso en el mineral es de 49.50 % así que en 10 gramos tendremos:

$$\begin{array}{l} 10 \text{ g.} - 100 \% \\ x \text{ g.} - 49.50 \% \end{array} \quad x = 4.95 \text{ g. de Mn.}$$

b) Para la muestra de 500 g. será lo mismo:

$$\begin{array}{l} 500 \text{ g.} - 100 \% \\ x \text{ g.} - 49.50 \% \end{array} \quad x = 247.50 \text{ g. de Mn.}$$

b) Cantidad que se obtendría si todo el manganeso del mineral pasara

a sulfato de manganeso:

1) Para 10 g.

Datos:

Contenido de manganeso en la muestra: 4.95 g.

Peso molecular del sulfato manganesoso: 151

Peso atómico del manganeso: 55

$$\begin{array}{r} 55 \text{ g.} - 151 \text{ g.} \\ 4.95 \text{ g.} - x \text{ g.} \end{array} \quad x = 13.59 \text{ g. de Mn SO}_4 \text{ anhidro}$$

2) Para 500 g.

Datos:

Contenido de manganeso en la muestra: 247.50 g.

Peso molecular del sulfato manganeso monohidratado: 169

Peso atómico del manganeso: 55

$$\begin{array}{r} 55 \text{ g.} - 169 \text{ g.} \\ 247.50 \text{ g.} - x \end{array} \quad x = 760.50 \text{ g. de MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

3) Para obtener el rendimiento obtenido en cada prueba se multiplicó el peso obtenido por cien y se dividió este producto entre el peso teórico.

Los resultados se pueden ver en el cuadro número 5.

CUADRO N°5 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PARTE PRACTICA

MUESTRA N°	PESOS DE MUESTRA	VOLUMEN DE AGUA BALANCEO EN ML	RESIDUO		CRISTALIZADO		PESO TOLERO OBTENIBLE EN G	REMOJADO EN PESC (%)	DESVIACION DE CADA VALOR RESPECTO AL PROMEDIO ARITMETICO EN PESC	DESVIACION DE CADA VALOR AL CUADRADO EN PESC	VOLUMEN DE AGUA EN ML	
			PESO EN G	TEMPERATURA DE SECADO EN °C	PESO EN G	TEMPERATURA DE SECADO EN °C						
1	10	4.98			959	450	1359	7005	-23.04	5308415	906	COEFICIENTE DE VARIACION
2	"	"			1006	"	"	7402	-19.07	3636649	1404	CV = 0.17
3	"	"			1160	"	"	8594	- 7.15	51.1225	1992	CV = 0.16
4	"	"			1263	"	"	9293	- 0.16	00256	2480	CV = 0.15
5	"	"			1077	"	"	79.61	-13.48	181.7104	2998	CV = 0.14
6	"	"			1169	"	"	68.01	- 7.08	50.1264	3486	CV = 0.13
7	"	"			1148	"	"	64.32	- 8.77	76.5184	3994	CV = 0.12
8	"	"			1151	"	"	64.69	- 8.40	70.5600	4482	CV = 0.11
9	"	"			1263	"	"	62.93	- 0.16	00256	4880	CV = 0.10
10	"	4.98	167	110	1263	"	"	9293	- 0.16	00256	4980	CV = 0.09
11	"	5.47	160	"	1305	"	"	9602	. 293	85759	5470	CV = 0.08
12	"	6.25	125	"	1434	"	"	109.19	.16.10	259.2100	6250	CV = 0.07
13	"	6.67	113	"	1480	"	"	109.63	.16.54	273.5716	6870	CV = 0.06
14	"	7.81	117	"	1492	"	"	109.78	.16.69	278.3761	7810	
15	"	9.37	113	"	1481	"	"	108.99	.15.90	252.8100	9370	
16	"	10.93	112	"	1447	"	"	106.47	.13.38	179.0244	10830	
17	"	12.50	111	"	1374	450	1359	101.10	. 8.01	64.1601	12500	
18	500	313.40	11200	"	70300	110	76050	9243	- 0.66	0.4356	313400	

## CAPITULO IV

### BREVE ESTUDIO ECONOMICO Y CONCLUSIONES

En este estudio económico solamente se expondrá el costo del mineral, del ácido sulfúrico empleado y del agua; ya que faltan los datos que darían una planta piloto.

Los datos se pueden ver en el cuadro número 6, junto con la producción y el valor de ésta de los años 1954 a 1961.

**CUADRO N° 6 COSTO ESTIMADO DEL PRODUCTO.**

Exceso de Acido Sulfurico %	Cantidad de Acido Sulfurico Kg.	Cantidad de Agua Utilizada Lt.	Costo del Acido Sulfurico \$	Costo del Agua por M <sup>3</sup>	Costo Total por Tonelada
0	898.22	4990.10	368.27	0.14	4610.78
10	988.03	5489.10	405.08	1.64	4649.09
25	1122.77	6237.60	460.33	1.87	4704.57

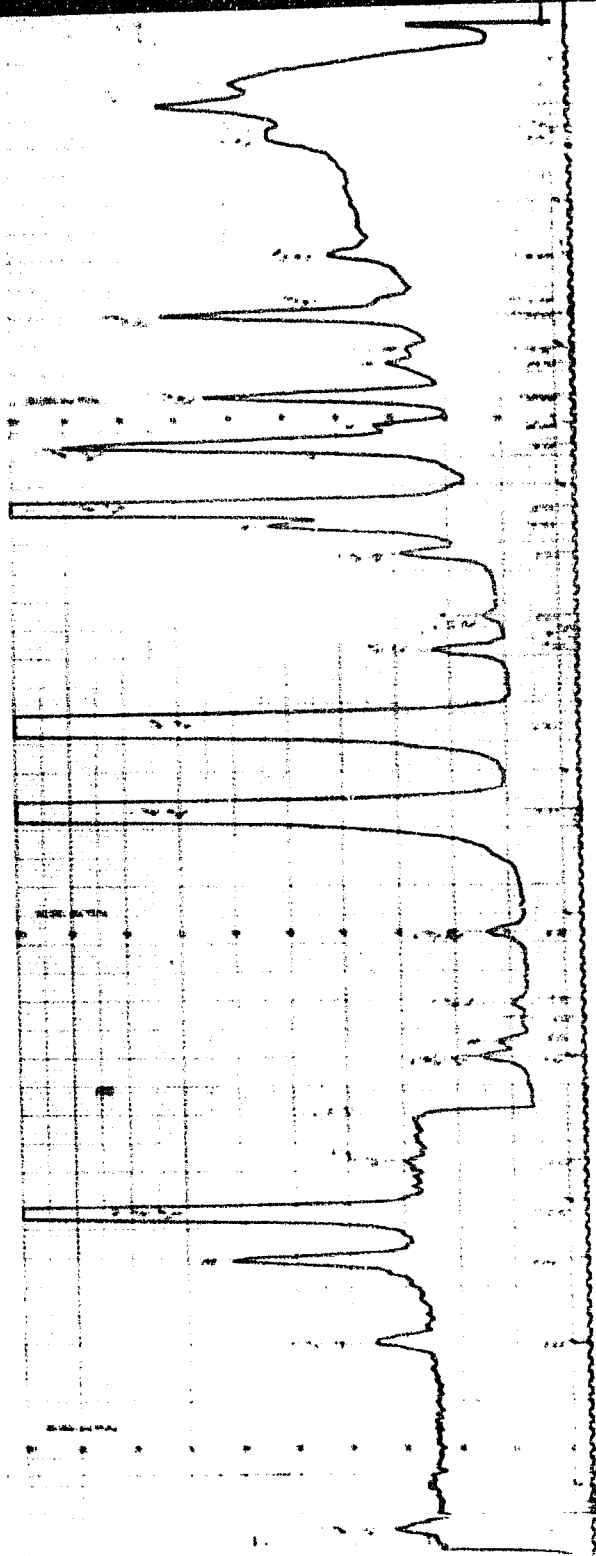
**PRODUCCION DE MANGANESO Y SU VALOR**

AÑO	Volumen de Produccion (Ton)	Valor en miles de Pesos
1954	83 185	86 441
1955	35 607	48 822
1956	61 928	86 443
1957	79 688	132 248
1958	78 650	130 559
1959	76 935	127 712
1960	71 856	119 281
1961	68 704	114 049

## CONCLUSIONES

Según los datos obtenidos de las pruebas realizadas y el costo de obtención del producto se ve que la Alabandita es un mineral propicio para la obtención del sulfato de manganeso de alta pureza, ya que quedan todos los minerales que acompañan al sulfuro de manganeso en el residuo, según se puede ver por los análisis efectuados.

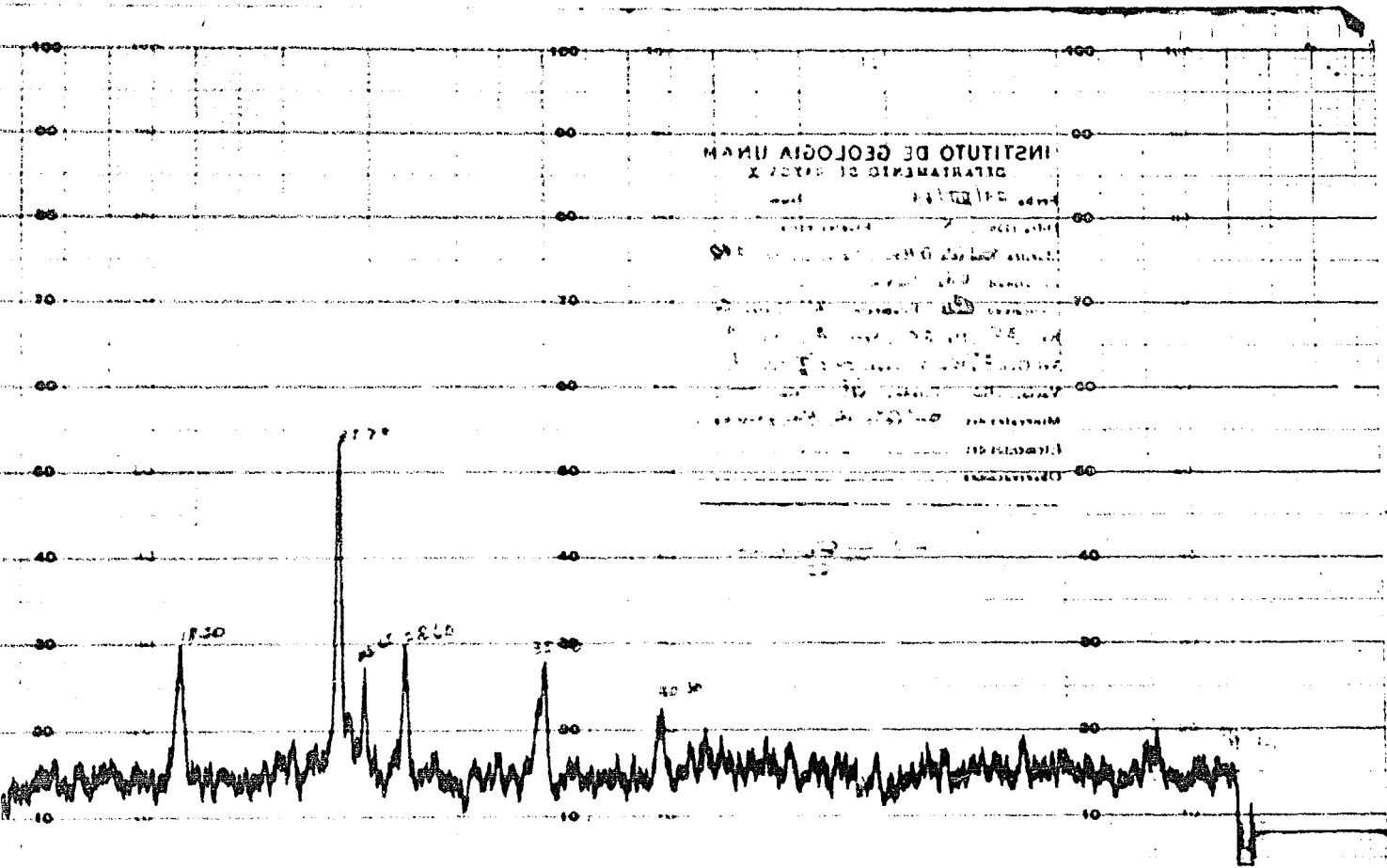
Para tener la seguridad de que el mineral de Alabandita se puede industrializar, o sea hacer su beneficio en escala industrial se necesitaría en primer lugar hacer una cuantificación más detallada y exacta de la potencialidad de la mina, en segundo lugar montar una planta piloto en la cual se pudieran obtener datos para ver cuál sería el reactor apropiado para la lixiviación del mineral, si se puede aprovechar el sulfuro de hidrógeno que se desprende durante la lixiviación del mineral, cual de todos los cristalizadores, evaporadores o secadores por aspersión que se encuentran en el mercado es el más apropiado para obtener el sulfato de manganeso cristalizado y ver también los costos de operación y mantenimiento de la planta, así como el costo total del producto.











INSTITUTO DE GEOLOGIA UNAM  
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Reporte de los resultados de la  
 medición de la actividad de los  
 isótopos radiactivos en el  
 mineral de uranio.

Universidad Nacional Autónoma de México  
 Instituto de Geología

## BIBLIOGRAFIA

- 1) E. S. Dana  
Textbook of Mineralogy  
4a. Edición  
Jonh Wiley and Sons Inc. Nueva York  
1958
- 2) H. Moissan  
Traite de Chimie Minerale  
1a. Edición  
Masson Et C<sup>se</sup> Editeurs. Paris  
1905
- 3) E. Kirk y D. F. Othmer  
Enciclopedia de Tecnología Química - Tomo 10  
1a. Edición  
U. T. E. H. A. México  
1962
- 4) Brit. Pat. 455,692 (Oct. 26, 1936) Kodak Ltd.
- 5) U. S. Pat. 2,043,912 (Jun. 9, 1936), H. Von Bramer y A.C.  
Ruggles (Para Eastman Kodak Co.)
- 6) A.H. Low, W.P. Schoder y A.J. Weinig  
Technical Methods of Ore Analysis  
11a. Edición  
D. Van Nostrand Company Inc. Nueva York  
1948
- 7) W.F. Hillebrand y G.E.F. Lundell  
Applied Inorganic Analysis  
2a. Edición  
Jonh Wiley and Sons Inc. Nueva York  
1963

- 8) W. W. Scott  
Standard Methods of Ore Analysis  
5a. Edición  
D. Van Nostrand Company Inc. Nueva York  
1954
- 9) R. E. Kirk y D. F. Othmer  
Enciclopedia de Tecnología Química - Tomo 6  
1a. Edición  
U.T.E.H.A. México  
1962
- 10) Miers H. A. J. Inst. Metals 37, 331-50 (1927)
- 11) Ting H.H. y McCabe W.L. Ind. Eng. Chem. 26, 1201-7 (1934)
- 12) Ross E.T. Pacific Chem. Met. Inds. 2 N°3, 9.20 (1938)
- 13) McCabe W.L. Ind. Eng. Chem., 21, 30-33, 112-19 (1929)