



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES
LICENCIATURA EN INGENIERIA MINERO METALÚRGICA

Incremento de la reactividad de rocas fosfóricas: Caracterización física y química para posible aplicación directa.

Tesis

PRESENTA:

Sandra Laura Hernández Flores

DIRECTOR:

M. En C. Marcelino García Ramírez

CO-DIRECTOR:

Dr. Felipe Legorreta García

Pachuca de Soto, Hidalgo, a 27 de octubre del 2020.

Agradezco a la vida y a mis padres la oportunidad de culminar mi carrera universitaria, especialmente a mis padres y hermanos por ser el motor que me impulsa día con día para superar todo los obstáculos que vengan.

A mi madre por acompañarme cada vez que tenía que desvelarme estudiando, y estar a mi lado siempre, no importando la circunstancia.

A mi padre, por siempre desear lo mejor para mí, impulsarme a alcanzar mis sueños y obtener la mejor versión de mí en todo momento.

A mis hermanos, por brindarme una mano solidaria, cuidar de mí, y sacarme una sonrisa cada vez que lo necesitaba.

A mi asesor el Maestro Marcelino García, por todo el apoyo brindado durante el proceso, y al Doctor Felipe Legorreta por la oportunidad brindada.

A la UNAM, en especial al departamento de geología por el apoyo brindado para los estudios de Fluorescencia de Rayos X (LFRX).

A CONACYT por la beca otorgada.

Gracias a la vida por permitirme llegar hasta aquí, sin antes recordar que este solo es el comienzo del fin.

Contenido

Justificación.....	x
Hipótesis.....	x
Objetivo general	x
Objetivos específicos	xi
Capítulo 1 Antecedentes	xii
1.1 Generalidades	1
1.1.2 Definición.....	4
1.1.3 Tipo de depósitos	6
1.1.4 Depósitos a nivel mundial.....	7
1.1.5 Producción en México	9
1.1.6 Estructura de la roca fosfórica.....	12
1.1.7 Aplicaciones del fósforo y la fosforita	13
1.1.8 Solubilidad de la roca fosfórica.....	15
Estado del arte	18
Capítulo 2 Metodología	21
Diagrama de metodología	22
2.1 Muestreo	23
2.2 Preparación mecánica de roca fosfórica	24
2.3 Caracterización química.....	26
2.3.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	26
2.3.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis).....	27
2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	31
2.4 Caracterización física	33
2.4.1 Densidad	33
2.4.2 Espectroscopia infrarrojo (FTIR)	34
2.4.3 Difracción de rayos X (DRX)	35
2.4.4 Estabilidad térmica.....	37
2.5 Determinación de reactividad	39
2.6 Disolución e intercambio iónico con zeolita	41
Capítulo 3 Resultados y discusiones.....	44
3.1 Muestreo	45

3.2 Preparación mecánica.....	45
3.3 Caracterización química.....	47
3.3.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)	47
3.3.2 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)	48
3.3.3 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (MEB&EDS)	49
3.4 Caracterización física	54
3.4.1 Densidad	54
3.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR).....	54
3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)	65
3.5 Estabilidad térmica	66
3.6 Determinación de la reactividad de las rocas fosfóricas.....	73
3.7 Determinación de reactividad con extractante.....	76
3.8 Discusiones finales.....	79
Conclusiones.....	81
Referencias	86
Bibliografía	87

Índice de figuras.

Figura 1 Curva de producción del fósforo	2
Figura 2 Recursos de la fosforita.....	4
Figura 3 Depósitos económicos de fosfatos en el mundo	7
Figura 4 Reservas de roca fosfórica.....	8
Figura 5 Uso del fósforo industrial.....	9
Figura 6 Producción de fósforo desde 1998 a 2017 en México.....	9
Figura 7 Producción de roca fosfórica en México de 2012 a 2017	10
Figura 8 Depósitos de roca fosfórica mundiales.....	10
Figura 9 Ubicación de Pacula en el estado de Hidalgo	11
Figura 10 Estructura de la roca fosfórica.....	12
Figura 11 Roca fosfórica obtenida del proceso de preparación mecánica	26
Figura 12 Muestras de roca fosfórica calcinada	39
Figura 13 Montaje de experimentos de intercambio.....	42
Figura 14 Montaje de experimentos de intercambio.....	42
Figura 15 Acumulativo positivo de muestras de fosforita	47
Figura 16 Micrografía y análisis EDS para AQ-1	49
Figura 17 Micrografía y análisis EDS para GG-1	50
Figura 18 Micrografía y análisis EDS de muestra GG-2.....	50
Figura 19 Micrografía y análisis EDS de muestra MI-1	52
Figura 20 Análisis EDS de MI-2	53
Figura 21 Difractograma de roca fosfórica	56
Figura 22 Espectro FTIR AQ-1	60
Figura 23 Espectro FTIR para GG-2	61
Figura 24 Espectro FTIR de muestra GG-1.....	62
Figura 25 Espectro FTIR para MI-1	63
Figura 26 Espectro FTIR para MI-2.....	64
Figura 27 Difractogramas de rocas fosfóricas	66
Figura 28 Difractogramas de muestra AQ-1 Normal Vs Calcinada a 1000°C	68
Figura 29 Difractogramas de muestra GG-1 Normal Vs Calcinada a 1000°C.....	69
Figura 30 Difractogramas de muestra MI-1 Normal Vs Calcinada a 1000°C	70
Figura 31 Difractogramas de muestra MI-2 Normal Vs Calcinada a 1000°C	72
Figura 32 Gráfica de comportamiento de reactividad de rocas fosfóricas con ácido cítrico 2%.....	73
Figura 33 Gráfica de comportamiento de reactividad de rocas fosfóricas con ácido fórmico	74
Figura 34 Gráfica de comportamiento de reactividad de rocas fosfóricas con citrato de amonio al 2%.....	74
Figura 35 Gráficas de resultados de aumento de disolución de roca fosfórica	77

Índice de tablas.

Tabla 1 Resultados de relación de fosforita-zeolita, tiempo de agitación y resultados	18
Tabla 2 Resultados de relación de fosforita-zeolita, tiempo de agitación	19
Tabla 3 Resultados de relación zeolita natural/zeolita intercambiada-ceniza de animal,	19
Tabla 4 Resultados de relación de fosforita-zeolita, tiempo de experimentación	20
Tabla 5 Clasificación de las rocas fosfóricas según su solubilidad	40
Tabla 6 Proporciones de roca fosfórica y zeolita para montaje	42
Tabla 7 Distribución de pesos de roca fosfórica	45
Tabla 8 Distribución de pesos de roca fosfórica	46
Tabla 9 Elementos traza de las fosforitas	
Tabla 10 elementos mayoritarios de las fosforitas	47
Tabla 11 Contenido de fósforo de rocas	48
Tabla 12 Densidad de roca fosfórica	54
Tabla 13 Posibles asignaciones para apatitas.	57
Tabla 14 Posibles asignaciones para cuarzo	58
Tabla 15 Posibles asignaciones para calcita	58
Tabla 16 Posibles asignaciones para caolinita	59
Tabla 17 Especies mineralógicas detectadas en rocas fosfóricas por DRX	65
Tabla 18 Especies mineralógicas en muestra AQ-1	68
Tabla 19 Especies mineralógicas en muestra GG-1	69
Tabla 20 Especies mineralógicas en muestra MI-1	70
Tabla 21 Especies mineralógicas en muestra MI-2	72
Tabla 22 Comportamiento de reactividad de las rocas fosfóricas	75
Tabla 23 Resumen de la caracterización fisicoquímica de las rocas fosfóricas	75
Tabla 24 Resultados de disolución de roca fosfórica con extractante	76
Tabla 25 Autores de referencia para experimento de aumento de disolución de roca fosfórica	78
Tabla 26 Discusiones finales	79

Resumen

En el capítulo uno se determinan los antecedentes del presente trabajo, como es; tipos de yacimientos de roca fosfórica, clasificación, y reservas del mineral a nivel mundial, usos del fósforo, determinación de reactividad de rocas fosfóricas, e incremento de disolución de la misma.

En el capítulo 2 se determina la caracterización física y química de las diferentes muestras de roca fosfórica del municipio de Pacula, en el estado de Hidalgo.

Utilizando como base las técnicas de caracterización física de: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido en conjunto con Espectroscopia de Energía Dispersiva (MEB&EDS) y Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y químicas por Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis), Fluorescencia de Rayos X (FRX), se obtuvieron especies mineralógicas mayoritarias y minoritarias, densidad, morfología, grupos funcionales principales y los datos de contenido de P_2O_5 en las muestras. Mediante la estabilidad térmica del material se determinó que las muestras con menor contenido de Al y Fe son más estables, como son MI-1 y MI-2, al contrario de AQ-1, GG-2 y GG-1.

Mediante el uso de ácidos orgánicos se determinó la reactividad de las muestras, AQ-1 y GG-1 tienen una reactividad baja, MI-1 y MI-2 tienen una reactividad media, y GG-2 cuenta con una reactividad alta. Posterior a estos análisis se determinó la forma de aumentar la disolución de la roca fosfórica mediante el uso de un extractante, en este caso zeolita tipo clinoptilolita en dos variables: natural e intercambiada. Los resultados arrojan que la mejor muestra es $AQ < GG-1 < MI-1 < MI-2 < GG-2$.

Con los resultados obtenidos del presente proyecto se determina que es posible utilizar la muestra denominada AQ-1 para una aplicación directa.

En el capítulo 3, se dan a conocer los resultados de la presente investigación.

Introducción

Si bien el fósforo es el elemento número 11 más abundante en la corteza terrestre, solo un pequeño porcentaje está presente en concentraciones suficientemente altas para ser utilizado por los humanos para producir fertilizantes y otros productos, se necesita encontrar una fuente alternativa de fósforo para producir alimentos ya que el incremento de la población es cada día mayor, por otro lado, las reservas probadas de fósforo son muy pequeñas y finitas. En 1993 aproximadamente el 90% de toda la demanda de fosfato es para la producción de alimentos, principalmente para la fabricación de fertilizantes agrícolas (82%) y una fracción menor en las adiciones de alimentos para animales (7%) y aditivos alimentarios (1-2%). El 9% restante se destina a usos industriales como detergentes y tratamientos de metales.

Tomando como base esta información, en busca de una alternativa amigable con el medio ambiente para la producción de fertilizantes, se encuentra el uso de un material denominado roca fosfórica, se cuenta con 16, 000,000 de toneladas de reservas a nivel mundial, en el caso de México cuenta con 3 yacimientos; uno de ellos, ubicado en el estado de Hidalgo, en el municipio de Pacula. Este yacimiento tiene como ventaja que la pureza del mineral es de media a alta, está principalmente formado por un mineral llamado apatita, al aplicarse en forma directa, dicho mineral se disuelve y al estar en solución, el cual se encuentra disponible para el crecimiento de las plantas.

Lamentablemente, la disolución de la roca fosfórica en agua no es suficiente para satisfacer las necesidades de minerales para un crecimiento óptimo de una hortaliza. Por lo cual, se han buscado alternativas para incrementar la disolución de esta, como la combinación de roca fosfórica con zeolita natural, esto incrementa un pequeño porcentaje la liberación del P. El intercambio de zeolita con NH_4^+ incrementa drásticamente la disolución de la roca fosfórica, cubriendo en su totalidad los requerimientos de una hortaliza, en este caso como el de una lechuga ya que es una planta de bajo porte (Eberl & D., 1986). Este proceso tiene como ventaja que es orgánico y de bajo costo.

Justificación

Se utilizará la roca fosfórica proveniente del municipio de Pacula, Hgo., tomando en cuenta que existen pocos depósitos en el mundo, siendo escasamente utilizada como sustituto de fertilizante. Es por eso que en la presente investigación se desea obtener una solución rica en fósforo a partir de roca fosfórica, la cual deberá estar disponible en cantidades suficientes para el crecimiento de hortalizas, cabe mencionar que dicho material es amigable con el medio ambiente, además, es de bajo costo y se tiene un acceso cercano al mineral.

Por otra parte, los fertilizantes químicos solo son aprovechados en un 20% por la planta, el 80% restante se disuelve en el agua, contaminando mantos acuíferos, lagos, ríos y mares, que pueden provocar eutrofización, con daños en el ecosistema. Por esa razón, se está optando por fertilizantes orgánicos.

Hipótesis

Si mezclamos roca fosfórica proveniente del municipio de Pacula, Hgo. con zeolita intercambiada con NH_4^+ en diferentes relaciones, dicha mezcla dará los nutrientes necesarios para el desarrollo de las diferentes etapas de crecimiento de hortaliza (lechuga).

Objetivo general

Determinar las propiedades físicas y químicas de la roca fosfórica mediante técnicas instrumentales, así como evaluar la disolución del material con zeolita- NH_4^+ para establecer las muestras con mejores resultados de reactividad y ser candidato en la aplicación directa en el cultivo de hortalizas.

Objetivos específicos

1. Hacer colección de muestras mediante visitas de campo para obtener rocas con alto contenido de fósforo.
2. Separar mecánicamente las muestras colectadas para verificar si es posible utilizarlas en aplicación directa.
3. Realizar caracterización fisicoquímica mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido en conjunto con Espectroscopia de Energía Dispersiva (MEB&EDS) y Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis) para que en conjunto revele las fases mineralógicas así como su composición química presente en dichas muestras.
4. Determinar la estabilidad térmica mediante calcinación de las rocas fosfóricas para la aplicación directa en cultivos de hortalizas.
5. Determinar la reactividad de la roca fosfórica mediante distintos ácidos orgánicos (ácido cítrico, ácido fórmico y citrato de amonio a pH neutro) para conocer el porcentaje de disolución de los componentes.
6. Evaluar la disolución de roca fosfórica con agua, zeolita natural y zeolita intercambiada con NH_4^+ para comparar e incrementar la reactividad de dicho material a diferentes proporciones.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Generalidades

Para recuperar la pérdida del fósforo en el suelo ocasionado por la producción agrícola, se comenzaron a introducir los fertilizantes, esto permitió que el fósforo que se pierde del suelo durante el cultivo de hortalizas sea más fácil de reemplazar, como consecuencia se obtuvo un menor reciclaje de productos de desecho animal (abono). Los fertilizantes llevaron a un aumento sustancial en los rendimientos agrícolas y permitió que la población creciera con una dieta más rica.

Hoy en día, la producción de alimentos se ha vuelto altamente dependiente del uso de fertilizantes, mientras que la reutilización de fuentes alternativas de fósforo recibe mucha menos atención. Esto puede considerarse un desarrollo insostenible ya que los depósitos de roca fosfórica de donde se originan la mayoría de los fertilizantes de fósforo son finitos. La disponibilidad y seguridad de los alimentos, tarde o temprano, se verán amenazadas cuando este valioso recurso se vuelva escaso.

Existe un debate sobre el "fósforo máximo" argumentando que la producción global ya alcanzó su punto máximo (Dery, 2007) mientras que otros descartan la afirmación de la teoría (Prud'homme, 2010).

Los defensores de la teoría de los picos argumentan que si bien las estimaciones de las reservas de alto grado restantes varían de 50 a 100 años, y las estimaciones de la base de reservas varían aún más, el punto crítico podría ocurrir décadas antes de estas estimaciones de agotamiento (Cordell D. , 2010).

La tasa de producción global de roca fosfatada de alto grado eventualmente alcanzará un máximo o "pico", basado en la naturaleza finita de los recursos no renovables. (Hubbert, 1949) y más adelante otros, argumentan que el período importante no es cuando se ha agotado el 100% de la reserva, sino cuando se han agotado las reservas de alta calidad y altamente accesibles. Después de este punto, la calidad de las reservas restantes es menor y son más difíciles de acceder, lo que las hace poco rentables para la mina y el proceso.



Figura 1 Curva de producción del fósforo

Según los datos de El Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS) y de la industria, predicen que se producirá un pico en la producción global de fosfato para el año 2035, como se muestra en la figura 1. Después del pico, se espera que la oferta disminuya cada año, limitada por los costos económicos y energéticos, a pesar del aumento de la demanda. Se estiman que el pico de fósforo ocurrió en 1989, sin embargo, este fue un mini pico, probablemente debido a una marcada caída en la demanda de fosfato. La calidad de reservas restantes está disminuyendo debido a las leyes más bajas (% P_2O_5) en las reservas de roca fosfórica (RF) restantes, y las concentraciones crecientes de metales pesados como el cadmio y también el uranio (Cordell D. , 2010).

Además, las reservas restantes tienden a ser menos accesibles físicamente, esto significa que tanto los costos económicos como los ambientales aumentan a medida que disminuye la calidad, ya que extraer el mismo valor de nutriente (P) del mineral, requiere cada vez más energía y recursos de entrada (como agua, azufre y energía) y

Capítulo 1. Antecedentes

al mismo tiempo, genera más desechos de salida (contaminación del agua y gases de efecto invernadero) (Cordell D. , 2010).

El fósforo es uno de los elementos más esenciales para la humanidad. Sin ella, la vida no existiría. No hay sustituto para el fósforo en el crecimiento del cultivo y el fósforo no puede fabricarse sintéticamente. Escritores científicos prominentes, como el químico Isaac Asimov, describieron al fósforo como un "cuello de botella en la vida":

“Podemos sustituir el poder nuclear por carbón, los plásticos por madera y la levadura por carne, y la amistad por aislamiento, pero por fósforo no hay sustituto ni reemplazo” (Asimov, 1974).

Si bien el fósforo es el elemento número 11 más abundante en la corteza terrestre, solo un pequeño porcentaje está presente en concentraciones suficientemente altas para ser utilizado por los humanos para producir fertilizantes y otros productos. Además, gran parte de la roca fosfórica que se encuentra en concentraciones suficientemente altas (como los nódulos en el lecho marino profundo), no es físicamente accesible, contiene niveles prohibitivos de contaminantes (como el cadmio) o está limitada por otros factores. La figura muestra los cuellos de botella que limitan la disponibilidad del fósforo en la figura 2:

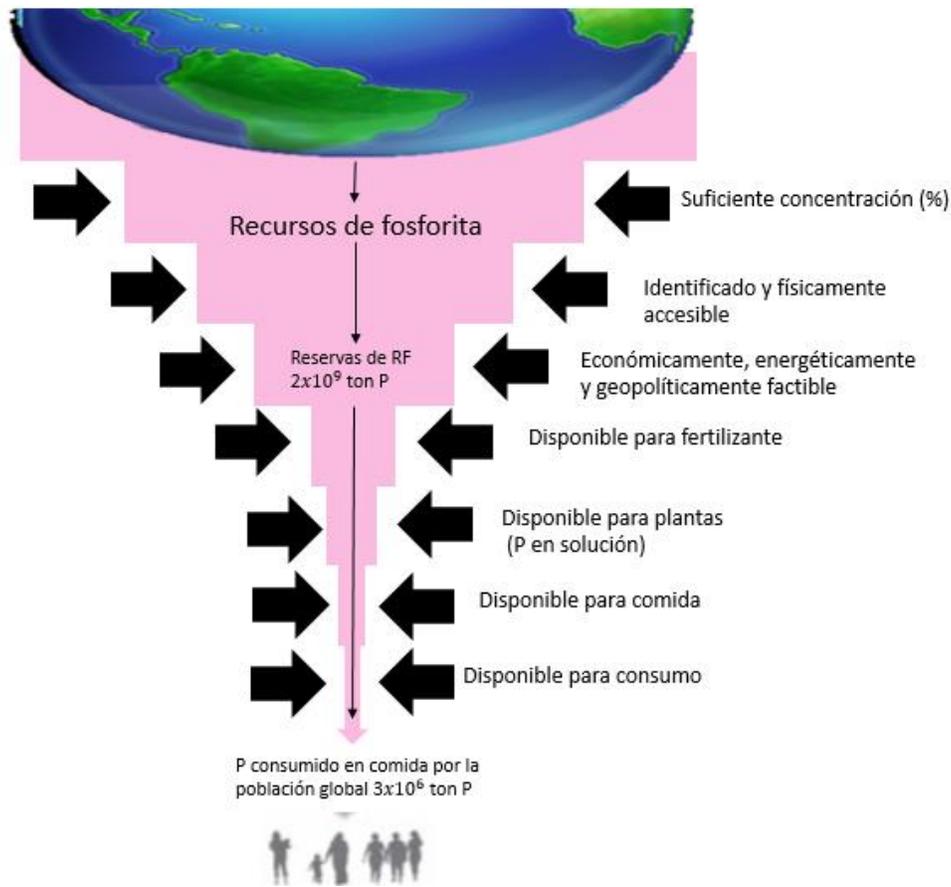


Figura 2 Recursos de la fosforita

La aplicación directa de las rocas fosfóricas naturales molidas como fuente de fósforo para los cultivos es una práctica que ha gozado de diversos grados de aceptación a través del tiempo. Durante los últimos 100 años o más se han realizado numerosos experimentos en invernaderos y en el campo para evaluar la capacidad de estos materiales, proporcionar fósforo a los cultivos y determinar las condiciones más favorables para su aplicación (Zapata & Roy, 2007).

1.1.2 Definición

Se denomina roca fosfórica al producto obtenido de la extracción de una mina y del procesamiento metalúrgico subsiguiente de los minerales fosfatados. Además del

Capítulo 1. Antecedentes

mineral fosfatado principal, los depósitos de roca fosfórica también poseen minerales accesorios e impurezas llamados “ganga” (Hammond, Chien, & Easterwood, 1986).

Las rocas fosfóricas se dividen en dos grupos, que están asociadas a su composición mineralógica, las que contienen menas de apatita (rocas ígneas y metamórficas), y las que albergan menas sedimentarias llamadas fosforitas principalmente como francolita y colofanita.

El uso de las fosforitas para la aplicación directa como fertilizantes presenta muchas ventajas (Zapata & Roy, 2007) :

1. Son minerales que necesitan un mínimo de procesamiento metalúrgico. La aplicación directa de las rocas fosfóricas evita el proceso de acidificación húmeda para producir los fertilizantes fosfatados solubles en agua.
2. Al ser productos naturales, las rocas fosfóricas pueden ser utilizadas en la agricultura biológica y orgánica.
3. La aplicación directa permite el empleo de las fuentes de rocas fosfóricas que no pueden ser utilizadas en la industria para la producción de los fertilizantes fosfatados solubles en agua y del ácido fosfórico.
4. En base al costo por unidad de fósforo, las rocas fosfóricas locales son normalmente los productos más económicos.
5. Debido a su composición química extremadamente variable y compleja, las rocas fosfóricas son fuentes de varios elementos nutritivos además del fósforo.

Sin embargo, esta práctica tiene también algunas limitaciones:

1. No todas las rocas fosfóricas son adecuadas para la aplicación directa. La eficiencia de algunas rocas de reactividad media a baja debe ser mejorada mediante procesos biológicos y fisico-químicos.
2. No todos los suelos y los sistemas de cultivos son adecuados para las rocas fosfóricas de origen diferente.
3. No se conocen bien los factores principales y las condiciones que determinan la eficiencia agronómica de las rocas fosfóricas por lo que no es factible predecir su eficacia.

Capítulo 1. Antecedentes

4. El grado muy bajo de algunas rocas fosfóricas comparado con los fertilizantes fosfatados comerciales de alto grado las hace más caras para su aplicación.

1.1.3 Tipo de depósitos

Se dividen los depósitos explotables de fósforo en tres tipos:

1. Depósitos sedimentarios marinos o fosforitas.

Tales como las del Cretácico – Eoceno del Norte de África y Medio Oriente y las del Mioceno del SE de Estados Unidos.

2. Depósitos ígneos.

Particularmente carbonatitas y otras rocas alcalinas como la Península de Kola en el NW de Rusia, Goiás y San Paulo en Brasil, y Palabora en Sudáfrica.

3. Depósitos insulares (Guano).

Como los de las islas tropicales del Pacífico y del océano Índico.

La fosforita es la más importante, con más de un 70 % del consumo mundial. El contenido de fosfato de una roca fosfórica se expresa como porcentaje de pentóxido de fósforo (P_2O_5), el cual es un indicador de la pureza del mismo. Los depósitos de rocas fosfóricas se encuentran alrededor del mundo, y corresponden a distintos modelos genéticos, mencionados anteriormente (Notholt, Sheldon, & Davidson, 1989)

Con base a la clasificación de la RF, se puede inferir que todos los yacimientos ocurren en formaciones de edad geológica diferente, presentando una gama muy amplia de composiciones químicas. La mayor parte de los depósitos son sedimentarios y contienen fluorapatita carbonatada, mejor conocida como francolita.

Reservas de roca fosfórica

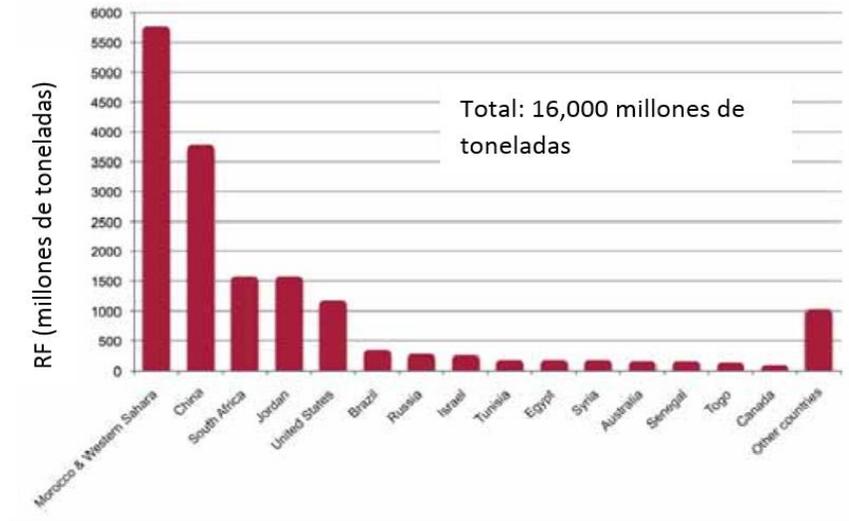


Figura 4 Reservas de roca fosfórica

Una evaluación del consumo mundial indica una reducción de la utilización del mineral, aproximadamente de 5.06% al 1.40% desde 1975 a 1998, pero los registros indican que países como China en los últimos 12 años han duplicado su producción.

Aproximadamente el 90% de toda la demanda de fosfato es para la producción de alimentos, principalmente para la producción de fertilizantes agrícolas (82%) y una fracción menor para las adiciones de alimentos para animales (7%) y aditivos alimentarios (1-2%). El 9% restante se destina a usos industriales como detergentes y tratamientos de metales y otras aplicaciones industriales (Prud'homme, 2010). Estos datos se muestran a continuación en la figura 5:

Capítulo 1. Antecedentes

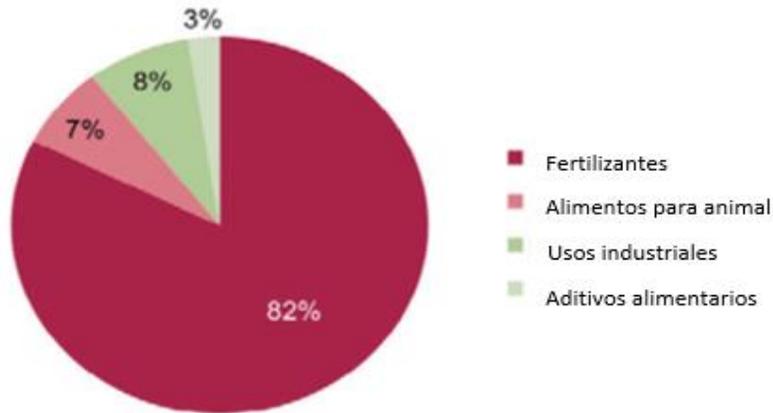


Figura 5 Uso del fósforo industrial

1.1.5 Producción en México

Según el informe de la CAMIMEX (2018), México tiene el lugar 14 en producción de roca fosfórica. En la siguiente gráfica, figura 6 se muestra la producción histórica que ha tenido el país desde 1998:

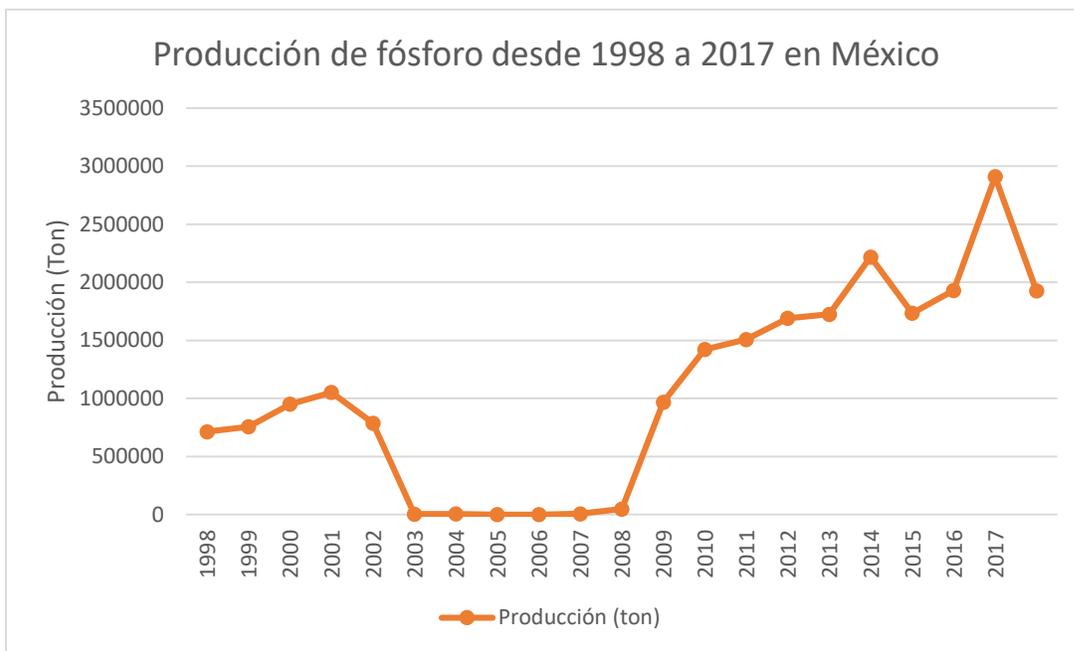


Figura 6 Producción de fósforo desde 1998 a 2017 en México

Capítulo 1. Antecedentes

Gran parte de la producción de roca fosfórica del país es generada por Baja California desde el 2012, esto se puede apreciar en la figura 7:

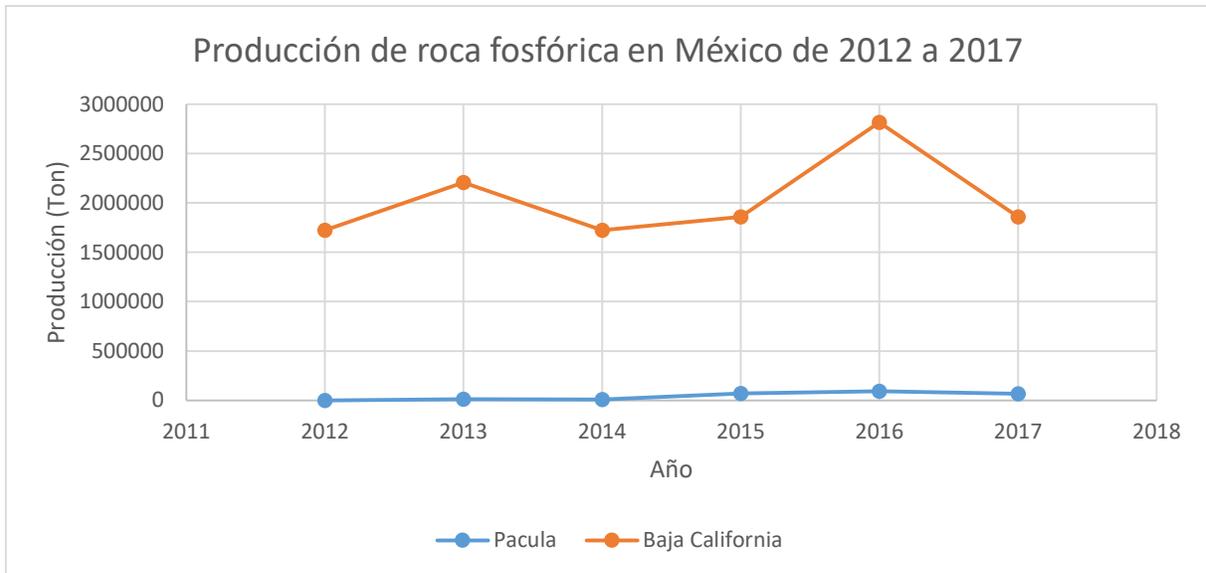


Figura 7 Producción de roca fosfórica en México de 2012 a 2017

Como se puede observar en el mapa (figura 8), México tiene tres depósitos de roca fosfórica: Dos ubicados en Baja California sur y uno en el estado de Hidalgo.



Figura 8 Depósitos de roca fosfórica mundiales

Capítulo 1. Antecedentes

El panorama de los minerales no metálicos de Pacula tiene buena perspectiva, considerando la ubicación de sus yacimientos, como se muestra en la figura 9:



Figura 9 Ubicación de Pacula en el estado de Hidalgo

Tomando en cuenta que la superficie del municipio está constituida por rocas calcáreas y arcillosas. La fosforita se encuentra alojada en cavernas de la caliza de la Formación El Doctor, en su facie Cerro Ladrón. El pentóxido de fósforo (P_2O_5) de mayor interés geo-económico es la fosforita de color negro, porosa y que se encuentra ocupando espacios entre la caliza fosilífera fragmentada. Alcanza la mayor concentración, alrededor del 42% en P_2O_5 . Se puede hallar fragmentos de fluorita entre el material. En el municipio de Pacula se tienen registro de 7 lotes, de los cuales el contenido de P_2O_5 es de: La negra 51.05 - 28.44%, La curva 34.56% a 30.25%, La loma 29.95%, Jililpan 22.48% - 18.47%, Llanito redondo 36.29% - 9.37%, Jililpan 2 de 46.65% - 22.15%, y La Cuesta del fraile de 46.15% - 38.57%. Se estimó un potencial total de 102,600 toneladas para este yacimiento, con una ley promedio general de 33.78% de pentóxido de fósforo (P_2O_5). (López, 2008)

1.1.6 Estructura de la roca fosfórica

Las rocas fosfóricas están constituidas principalmente por apatitas, las cuales varían ampliamente en sus propiedades físicas, químicas y cristalográficas, dependiendo de las sustituciones isomórficas de carbonatos por fosfatos que presentan. (Lehr, 1972) Se ha demostrado que el grado de sustituciones isomórficas en las apatitas es el factor determinante en la reactividad química de las rocas fosfóricas.

Las apatitas cristalizan en el sistema hexagonal, con grupo espacial P63/m, sus parámetros de red son aproximadamente $a= 9.40 \text{ \AA}$ y $c= 6.9 \text{ \AA}$, con 2 unidades de formula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Dichas apatitas presentan una gran susceptibilidad a una sustitución iónica de sus componentes (ver figura 10). Estos materiales forman una importante serie de minerales que ocurren en rocas ígneas, metamórficas y sedimentarios, éste último son menos cristalinos y de composición variable, son conocidos como rocas fosfóricas o fosforitas, dichas rocas proporcionan la mayor parte de fósforo a nivel mundial para las industrias de fertilizantes y químico.

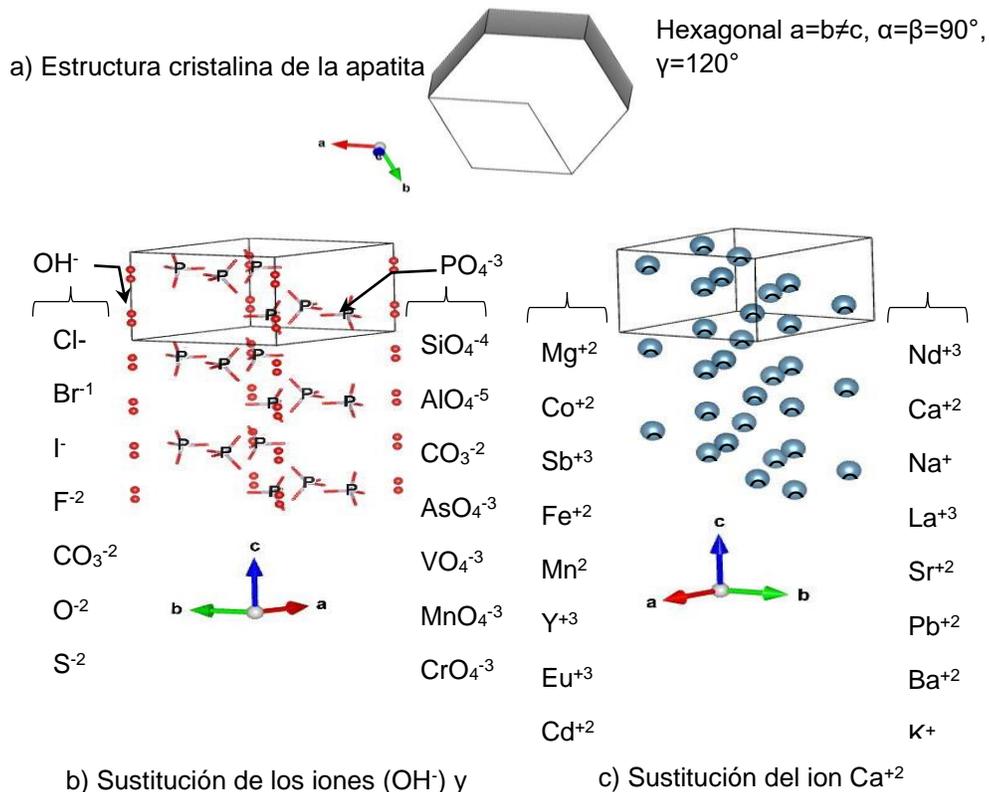


Figura 10 Estructura de la roca fosfórica

1.1.7 Aplicaciones del fósforo y la fosforita

Las rocas fosfóricas sedimentarias son aptas para ser aplicado en la agricultura porque consisten en agregados de microcristales ampliamente abiertos y débilmente consolidados con un área específica relativamente grande. La mayoría de los depósitos sedimentarios contienen variedades de carbonato-fluorapatita que son agrupados bajo el nombre colectivo de francolita. La sustitución del ion (PO_4^{3-}) por (CO_3^{2-}) provoca una mayor disolución de P, la cantidad máxima de sustitución oscila entre 6% – 7% (Zapata & Roy, 2007).

Las rocas fosfóricas tienen diversas aplicaciones en la industria, como son:

1. Fertilizantes

El uso principal es en la producción de fertilizantes químicos, debido a que el fósforo actúa como nutriente de las plantas. El fósforo es muy importante en la función reproductiva de las plantas además de complementar su ciclo normal de producción y permite a las plantas soportar inviernos muy fuertes. Las rocas fosfóricas tienen escasas oportunidades de sustitución o reciclado (Zapata & Roy, 2007) por esta razón la industria de los fertilizantes consume cerca del 90% de la producción mundial de roca fosfórica.

2. Suplemento de alimento para ganado

La roca fosfórica permite obtener nutrientes necesarios para los alimentos de animales domésticos, permitiendo tener un mejor desarrollo de especies bovinos, porcinos, aves, etc. (Casanova Olivo, 2008)

El fósforo también tiene diversas aplicaciones, las cuales se describen a continuación:

Capítulo 1. Antecedentes

1. Alimentos

En esta industria abarcan el procesamiento de gelatina, polvos para hornear, como acondicionador de sal comestible, refinación de azúcar. El ácido fosfórico es usado en la manufactura de fosfatos de calcio para alimentos de animales. En la industria de los lácteos y embutidos se utiliza para la fabricación de quesos y como aditivo en el jamón. En la panadería se utiliza para las levaduras artificiales y acidulante.

2. Productos químicos

En la industria química se emplea para la fabricación de cerillos, fuegos artificiales y como retardadores de fuego en ropa, alfombras y cortinas. También se utiliza en artículos para el hogar como en elaboración de limpiadores y detergentes, el ácido fosfórico es usado en la manufactura de pólvora. El trifosfato se utiliza como dispersante en fabricación de cementos y ladrillos y disminuye la cantidad de agua. Para el fosfatizado de las superficies metálicas, esto reduce los riesgos de corrosión de los metales.

En la industria farmacéutica se utiliza en la fabricación de antibióticos y otros productos médicos, en dentífricos se utilizan como abrasivo en pastas de dientes.

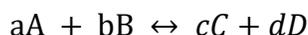
3. Otras aplicaciones

Se emplea en el tratamiento de agua; para la elaboración de suavizadores de agua y en el tratamiento de la misma, su uso previene la formación de incrustaciones, controla los fenómenos del agua negra y el agua roja. Para la fabricación de detergentes y jabones, para ablandar el agua. (Romualdo, 2014)

1.1.8 Solubilidad de la roca fosfórica

Para que la planta pueda obtener el P disponible en forma de iones, se debe llevar a cabo una disolución de la roca fosfórica (HPO_4^{2-}), una disolución es una mezcla homogénea de dos o más componentes, es decir indica que la mezcla es uniforme en composición y propiedades, cualquier porción de la solución es equivalente a cualquier otra, en concentración, propiedades físicas y químicas. Usualmente, el componente en mayor proporción se denomina solvente y el de menor proporción se denomina soluto (Cabrera, 2007).

Para conocer la velocidad de disolución existe una constante denominada K, que es una constante para la reacción en equilibrio a 25°C, este proceso puede generalizarse con la siguiente reacción reversible:



Donde:

a, b, c y d: coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D

Donde k es la constante de equilibrio, (Chang, 2005)

$$1. \quad K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

En este caso, la constante tiene un valor de (K_s hidroxiapatita= 7.36×10^{-60} K_s fluorapatita= 3.19×10^{-61}) (Elliott, 1994).

La eficiencia de esta última variante se encuentra limitada básicamente por la baja solubilidad del fósforo presente en las rocas fosfóricas aplicadas, aspecto mejorado con tratamientos ácidos y así mejorando su efectividad en comparación con la formulación de los fertilizantes comerciales, ya que la disolución de P es muy poca, la utilización de zeolita para aumentar la solubilidad de la roca fosfórica, es una práctica

Capítulo 1. Antecedentes

no muy conocida a lo largo del mundo. Las zeolitas se presentan como minerales potenciadores, ya que por sus propiedades adsorbentes y usos en la agricultura y en la industria. (Soca & Villareal, 2015). Debido a que la zeolita mejora las propiedades químicas y físicas del suelo, es uno de los caminos efectivos para incrementar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en la zona de las raíces y disminuir las aplicaciones de fertilizantes (Díaz, F Sánchez Llerena, & G., 2009)

Estos recursos de nutrientes de origen geológico pueden ser aplicados al suelo directamente o sin mayores modificaciones (aparte de la molienda del producto) o son transformados industrialmente en fertilizantes o enmiendas del suelo antes de ser aplicados. En la mezcla la zeolita no actúa como fertilizante, sino como un aditivo que permite incrementar la eficiencia de la disolución en la roca fosfórica, permitiendo una disponibilidad controlada de los cationes que son utilizados por las plantas en su nutrición (Soca, J, & Febles, 2004). La dinámica suelo-clinoptilolitanitrógeno-fósforo es variable, dependiendo de las características fisicoquímicas de los suelos, de la dosis de clinoptilolita y nitrógeno aplicada, del manejo del cultivo y de la época del año en la cual se realizan los ensayos (Kolyagin & Karasev, 1999).

Sin embargo, es sabido que los minerales de aluminosilicato conocidos como zeolitas, cuando están saturados con cationes de nutrientes mono-valentes, como NH_4^+ o K^+ , aumentan la solubilidad de la roca fosfórica. (Allen, Hossner, Ming, & Henninger, 1993)

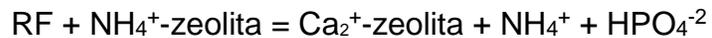
El mecanismo propuesto es la disolución inducida por el intercambio iónico. Se propone un intercambio iones de NH_4^+ o K^+ por Ca^{2+} , ambos siempre en solución, disminuyendo la concentración de Ca^{2+} e induciendo una mayor disolución de roca fosfórica. Sin embargo, la disolución de fosforita también puede ser el resultado de la generación de H^+ a través de la nitrificación o del flujo de H^+ de la raíz.

El modelo de disolución de roca fosfórica es el siguiente:



Capítulo 1. Antecedentes

El modelo de disolución inducida por intercambio de la liberación de P propuesta (Allen, Hossner, Ming, & Henninger, 1993) se puede resumir para una zeolita saturada de NH_4 como:



Por lo tanto, la liberación de P se producirá a una relación determinada por la absorción de NH_4^+ de la planta, y el esto aumentará con el crecimiento de la planta.

Estado del arte

Aproximadamente desde el año 1986, diversos autores comenzaron a realizar investigación sobre reactividad de roca fosfórica y el incremento de la misma. A continuación se citan 4 investigadores, los cuales fueron tomados como base por la presente investigación:

Eberl (1986), mezcló roca fosfórica (RF) [proveniente de Idaho y Carolina del Norte] y clinoptilolita natural (Z-Natural) [WYM] e intercambiada con NH_4^+ (Z- NH_4^+) [Dakota del Sur] con un tamaño de partícula de $< \#100$, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 1 Resultados de relación de fosforita-zeolita, tiempo de agitación y resultados

(Eberl & D., 1986)			
Roca fosfórica	Tiempo	Relación	Resultados
RF + agua	48 hrs	1:5	0.55 ppm
RF + Z.-Natural			2.84 ppm
RF + Z.- NH_4^+			8.28 ppm

Chesworth Ward (1987) realizó dos experimentos, pruebas de laboratorio y en invernadero.

El experimento de laboratorio se llevó a cabo en un ambiente controlado a 25°C , y presión atmosférica normal, por 70 horas. Se dieron 3 variaciones: en presencia de RF, RF-zeolita y RF-zeolita NH_4^+ , la proporción utilizada es de 1:1.

Allen (1993) Realizó un estudio para determinar la solubilidad y las relaciones de intercambio catiónico en mezclas de RF (RF-NC, Carolina del Norte) y (RF-TN, Tennessee) y clinoptilolita saturada de NH_4^+ en 10 ml de agua, se obtuvieron los siguientes resultados:

Capítulo 1. Antecedentes

Tabla 2 Resultados de relación de fosforita-zeolita, tiempo de agitación

(Allen, Hossner, Ming, & Henninger, 1993)			
Roca fosfórica	Tiempo	Relación	Resultado
RF-TN + Z.-NH ₄ ⁺	96 hrs	1:5	9.91 ppm
RF-TN + agua			1.54 ppm
RF-NC + Z.-NH ₄ ⁺	96 hrs	1:5	11.77 ppm
RF-NC + agua			0.694 ppm

Barbieri (2013), llevó a cabo un experimento utilizando cenizas de huesos de animal con una pureza de 29.79% de P₂O₅, provenientes de tratamientos de gasificación, con una relación de 3:1 respectivamente de zeolita natural e intercambiada, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 3 Resultados de relación zeolita natural/zeolita intercambiada-ceniza de animal,

(Barbieri, T, Toschi, & L., 2013)			
Tipo	Tiempo	Relación	Resultado
Z. natural/ ceniza de animal 3:1	-----	3:1	1.62+.47 mg
Z.-NH ₄ ⁺ /ceniza de animal 3:1			23.61+.03 mg

Mihajlovic, y otros (2014) llevaron a cabo un experimento con roca fosfórica su contenido de P₂O₅ es de 9.72%, con tamaño de partícula de <37 micras, se utilizó un equipo de agitación orbital a 220 rpm, obteniendo los siguientes resultados:

Capítulo 1. Antecedentes

Tabla 4 Resultados de relación de fosforita-zeolita, tiempo de experimentación

Tipo	Tiempo	Relación	Resultado (ppm)
RF + Z.-natural	24 horas	1:5	0.15
		1:10	0.17
		1:15	0.18
RF + Z.-natural	48 horas	1:5	0.18
		1:10	0.20
		1.15	0.20
RF + Z.-natural	72 horas	1:5	0.20
		1:10	0.21
		1:15	0.26
RF + Z-NH ₄ ⁺	24 horas	1:5	0.36
		1:10	0.42
		1.15	0.53
RF + Z-NH ₄ ⁺	48 horas	1:5	0.41
		1:10	0.52
		1.15	0.57
RF + Z-NH ₄ ⁺	72 horas	1:5	0.53
		1:10	0.55
		1.15	0.82

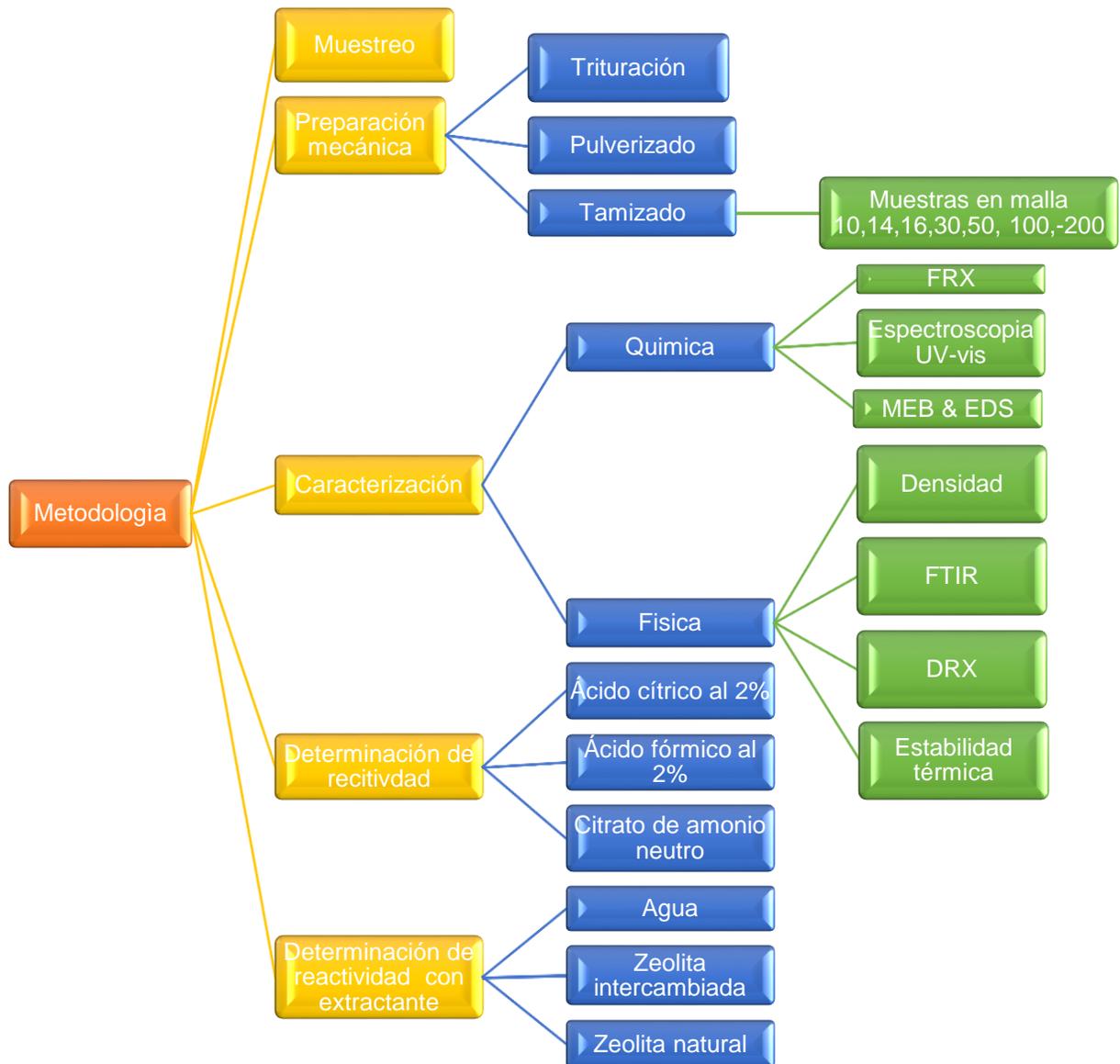
Tomando como base investigaciones de los autores anteriormente citados, se recabaron parámetros para la presente investigación, como son:

- Tiempo de disolución de la roca fosfórica
- Tiempo de disolución de la roca fosfórica/zeolita
- Relación de zeolita-fosforita
- Comparativa de los resultados

Capítulo 2

Metodología

Diagrama de metodología



2.1 Muestreo

2.1.1 Introducción

El muestreo minero para lotes es una técnica es usada en los depósitos, ya que rara vez es posible someter toda la zona a estudios para una óptima caracterización de un yacimiento. Se requiere de conocimiento del mineral de interés, para esto se deben de obtener muestras extraídas sistemáticamente, es decir que sean lo más representativas posible. (Brown, 1979)

Parámetros a determinar con el muestreo.

1. Granulometría
2. Dureza
3. Humedad
4. Composición mineralógica

Factores que afectan el muestreo

1. Gran variedad de constituyentes
2. Distribución desigual de minerales
3. Distribución de tamaño de partícula
4. Distribución de densidad

2.1.2 Método.

El primer paso para el muestreo es saber que lugar necesita ser muestreado, tomando en cuenta las consideraciones para la toma de muestra, tales como material a muestrear, grado de exactitud requerido y características que se desean mediar.

Posteriormente se toman muestras aleatorias dentro de todo el terreno, ya que tratándose de un yacimiento no metálico la composición del mineral de interés tiende

Capítulo 2. Metodología

a ser muy similar. Ya que se tomaron muestras de lotes diferentes, el procedimiento fue el mismo para todos.

2.2 Preparación mecánica de roca fosfórica

2.2.1 Introducción

La preparación mecánica de minerales consiste en la reducción de tamaño del material mediante distintos equipos que permiten tener un tamaño óptimo; en este caso, es necesario reducir de tamaño la roca fosfórica con la finalidad de lograr realizar distintas pruebas de disolución y caracterización de la misma.

Para disminuir el tamaño de la partícula, es necesario pasar por varias etapas:

1. Trituración primaria
2. Trituración secundaria
3. Pulverizado
4. Tamizado

Trituración primaria

La trituración de minerales se efectúa normalmente por compresión fracturándose al momento de llegar a su límite elástico (Brown, 1979). La trituración es la primera etapa mecánica en el proceso de conminución, esta operación es llevada en seco y se realiza en dos o tres etapas.

Este proceso fue llevado a cabo en una quebradora de laboratorio, que consta de dos placas o quijadas que están colocadas en un ángulo agudo entre ambas, y una de ellas está apoyada de modo que oscile en relación a la fija. El material alimentado es atrapado y liberado para descender dentro de la cámara de trituración, cayendo finalmente por la abertura de la descarga.

Trituración secundaria

La trituradora de rodillos está formada por dos cilindros robustos que giran en sentidos opuestos, la alimentación es aplastada y arrastrada hacia abajo por unas cuñas que

Capítulo 2. Metodología

mantienen separado al rodillo (Brown, 1979). Cuenta con un elemento móvil desintegrador, se acerca y aleja de una placa de trituración fija. Operan con alimentación seca y su propósito es reducir el mineral a tamaño apropiado para el siguiente proceso.

Pulverizado

El material alimentado es reducido de tamaño por presión y cizallamiento entre dos discos ranurados que actúan uno contra el otro. El material triturado pasa entre los dos discos y cae directamente en el recipiente colector. La granulometría final es definida por la separación entre los dos discos.

Tamizado

El cribado consiste en la separación de una mezcla de partículas de diferentes tamaños en dos o más fracciones, cada una de las cuales estará formada por partículas de tamaño uniforme, comparado con la mezcla original. El material que no atraviesa los orificios del tamiz se designa como rechazo y el que lo pasa se llama tamizado. Utilizando más de un tamiz, se producen distintas fracciones de tamizado y pueden designarse según los tamaños de los orificios o el número de mallas por unidad de superficie, utilizados en la separación del material (Brown, 1979). En esta caso, se utiliza una tamizadora Ro-Tap®, que utiliza movimiento rotativo y energía de golpeteo, da como resultados la separación de la alimentación en distintos tamaños.

2.1.2 Método

La roca fosfórica es llevada a la quebradora de quijadas marca Allis Mineral, y posteriormente alimentado la quebradora de rodillos marca Quinn se obtiene un mineral con tamaño $-3/8$ para pasar por el pulverizador marca Holmes. Se toma una muestra representativa del material y se reduce de tamaño a -200 para los análisis de caracterización. Posteriormente, el resto de la muestra pasa al tamizador de laboratorio Ro-Tap, utilizando mallas de distintas aberturas serie ASTM (#10, #14, #16, #20, #30, #50, #100 y #200). El material a utilizar con tamaño $-#30$ $+#40$ se tamizó en

Capítulo 2. Metodología

húmedo y posteriormente se secó a 100°C durante 12 horas, obteniendo un producto como el que se muestra a continuación:



Figura 11 Roca fosfórica obtenida del proceso de preparación mecánica

2.3 Caracterización química

2.3.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

2.3.1.1 Introducción

La fluorescencia de rayos X es usada para análisis cuantitativo de materiales, incluidos polvos cerámicos, metales y cuerpos quemados. Esta técnica se puede utilizar con elementos con números atómicos \geq a 5. Esta técnica requiere pequeños granos prensados de muestras en polvo. Se utiliza habitualmente para caracterizar las composiciones elementales de muestras, pero no puede identificar mineralogías.

Cuando un material es expuesto a una fuente de excitación de rayos x, los electrones en los orbitales centrales de los átomos de la muestra se expulsan a medida que absorben la energía incidente. Los electrones de la capa externa emigran para llenar los orbitales centrales vacíos, los átomos emiten fluorescencia en este paso, es decir,

Capítulo 2. Metodología

emiten rayos X en longitudes de onda que son específicas y características de los elementos objetivo. Las energías de los rayos X corresponden a las diferencias entre las energías de los electrones en sus orbitales originales (mayor energía antes de la descomposición) y final (menor energía después de la descomposición). La principal limitación de esta técnica es que no se puede utilizar para medir los elementos con número atómico más pequeño (Dinger, 2005).

2.3.1.2 Método

Se prepara una probeta mezclando la muestra con 50% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -50% LiBO_2 , posteriormente es sinterizada a 950 °C y por último es analizada con un espectrómetro RIGAKU ZSX Primus II.

2.3.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis)

2.3.2.1 Introducción

El fósforo se encuentra en aguas naturales y residuales casi exclusivamente como fosfatos, los cuales se clasifican en ortofosfatos, fosfatos condensados (piro-, meta-, y otros polifosfatos) y fosfatos orgánicos. El análisis de fósforo envuelve dos pasos generales:

1. Conversión de la forma de fósforo de interés a ortofosfato disuelto, y
2. Determinación colorimétrica del ortofosfato disuelto. (Murphy & Riley, 1962)

Limitaciones e interferencias

La presencia de turbidez y color en la muestra debe corregirse elaborando un blanco. Las muestras con bajas concentraciones de fósforo no se deben almacenar en botellas plásticas a menos que se congelen, debido a que los fosfatos se pueden adsorber en las paredes plásticas.

Capítulo 2. Metodología

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible se refiere a la espectroscopia de absorción o espectroscopia de reflectancia en la región espectral del UV-vis. Esto significa que usa luz de la región visible y las adyacentes (cercano UV y cercano IR). La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas. La espectroscopia ultravioleta-visible se usa rutinariamente en química analítica para la determinación cuantitativa de diferentes analitos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en solución.

2.6.2 Método

Para realizar el análisis, se utilizó un espectrofotómetro GENESYS 10 con una longitud de onda de 880 nm y una balanza analítica electrónica para el pesaje de las muestras.

Para determinar el contenido de fósforo en las muestras se digestaron con una solución de ácido sulfúrico al 10%, posteriormente se mantuvo en agitación con un agitador magnético durante 2 horas, la solución obtenida se filtró y aforó a 100 ml para su posterior lectura con espectrofotómetro mediante la técnica del ácido ascórbico (Murphy & Riley, 1962).

La técnica utilizada para el análisis se describe a continuación:

Soluciones para el reactivo de fósforo

- Solución de ácido sulfúrico

En un vaso de precipitado de 250 ml, agregar agua destilada y adicionar lentamente con agitación 3.5 ml de H₂SO₄ concentrado, aforar a 25 ml, como se produce una reacción exotérmica, espere hasta que se enfríe la solución.

- Solución de tartrato de antimonio y potasio

Disolver 0.0025 g de K(SbO)C₄H₄O₆·½H₂O en 5 ml de agua destilada, lleve a volumen de 10 ml.

Capítulo 2. Metodología

- Solución de molibdato de amonio

Disolver 0.420 g de Heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de agua destilada.

- Ácido ascórbico

Disolver 0.450 g de ácido ascórbico en 25 ml de agua destilada.

Reactivo para determinación de fósforo

Dejar que todos los reactivos alcancen la temperatura ambiente antes de agregarlos. Mezclar los siguientes reactivos en estricto orden y proporciones, agitando después de la adición de cada uno de los reactivos:

1. Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

En un matraz de 50 ml adicionar 25 ml de ácido sulfúrico.

2. Tartrato de antimonio y potasio ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)

Adicionar 2.5 ml y mezclar la solución.

3. Molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Adicionar 7.5 ml y mezclar la solución.

4. Ácido ascórbico.

Adicionar 15 ml y mezclar la solución.

Si se prepara este reactivo en un recipiente de vidrio transparente, se puede observar una coloración amarilla que indica que la preparación es correcta, cuando no lo es, tornará azul.

Procedimiento de limpieza de cristalería de laboratorio

La contaminación con fosfato es común debido a su absorción en las superficies de vidrio por esta razón se debe evitar el uso de detergentes comerciales que contienen fosfato.

Capítulo 2. Metodología

Lave toda la vidriería con jabón neutro libre de fósforo, enjuague con agua de la llave, posteriormente déjelo en HCl diluido al 5% y enjuague muy bien con agua destilada, reserve esta vidriería únicamente para las determinaciones de fósforo.

Solución patrón de fosfato de 50 mg

Coloque 0.25 g de Fosfato diácido de potasio, poner a secar a 105°C durante 2 horas. Disuelva en agua destilada 0.2195 g de KH_2PO_4 anhidro y diluya a 1000 ml en matraz volumétrico.

Procedimiento de preparación de estándares

Estándares de curva calibración

A partir de la solución patrón de fosfato de 50 ppm, preparar los estándares de las siguientes concentraciones 0.03, 0.10, 0.50 y 1.00 ppm y elaborar la curva de calibración, con la siguientes concentraciones.

- Preparar un estándar intermedio de 10 ppm a partir de la solución patrón de 50 ppm. Tomar 20 ml y aforar en un matraz volumétrico de 100 ml, con agua destilada.
- Preparar un estándar de 1.00 ppm a partir de la solución intermedia de 10 ppm, tomar 10 ml de ésta solución y aforar en un matraz volumétrico de 100 ml, con agua destilada.
- Preparar un estándar de 0.50 ppm a partir de la solución intermedia de 10 ppm, tomar 5 ml de ésta solución y aforar en un matraz volumétrico de 100 ml, con agua destilada.
- Preparar una solución intermedia de 0.30 ppm a partir de la solución intermedia de 1.00 ppm, tomar 30 ml de ésta solución y aforar en un matraz volumétrico de 100 ml, con agua destilada.
- Preparar un estándar de 0.10 ppm a partir de la solución intermedia de 1.00 ppm, tome 10 ml de ésta solución y aforar en un matraz volumétrico de 100 ml, con agua destilada.
- Preparar un estándar de 0.03 ppm a partir de la solución intermedia de 0.30 ppm, tomar 10 ml de ésta solución y aforar en un matraz volumétrico de 100 ml, con agua destilada.

Procesamiento de la muestra

1. Filtración preliminar.
Filtrar las muestras para la determinación de fósforo disuelto reactivo, a través de papel filtro.
2. Corrección por turbidez o color.
Para aguas altamente coloreadas o turbias, filtrar la solución utilizando papel filtro de poro fino, en su defecto se utiliza el equipo centrifugador.
3. Procesamiento de la muestra:
Adicionar 2 ml del reactivo combinado y mezclar completamente.
4. Cuando pase un grupo de muestras correr inicialmente un blanco de reactivos, leer como blanco.
5. Verificar que la muestra no sobrepase el rango de absorbancia obtenida en la curva de calibración para el estándar de más alta concentración (1 ppm).

Procedimiento de análisis

1. Encender el Espectrofotómetro GENESYS 10, unos minutos antes de iniciar las lecturas, cargar la curva correspondiente.
2. Verificar que la celda de 1 cm esté perfectamente limpia, si la observa manchada de color azul déjela en jabón libre de fósforo y enjuáguela perfectamente con agua destilada, si se encuentran residuos de fósforo lavar y enjuagar las celdas con una solución de HCl al 5%, posteriormente, enjuagar las celdas con agua destilada.
3. El equipo consta de un carrusel de 5 celdas y un blanco, para iniciar las lecturas fotométricas se coloca el blanco. La longitud de onda es de 880 nanómetros.

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

2.3.3.1 Introducción

Capítulo 2. Metodología

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una herramienta muy útil para realizar microanálisis de materiales orgánico e inorgánico en un amplio margen de aumentos. Su fundamento está basado en que un haz de electrones energéticos interactúa con los átomos de la muestra, produce señales que pueden ser usadas para obtener información de diferente naturaleza en una microsonda o microscopio electrónico analítico. Las señales de mayor interés en MEB son los electrones secundarios y los retrodispersados, ya que estos varían de acuerdo a las diferencias topográficas en la superficie. La emisión de electrones secundarios está confinada a un volumen cercano al área de impacto del haz, permitiendo tomar imágenes de resolución relativamente alta.

La técnica EDS habitualmente llamada microsonda electrónica de radiación por bombardeo de electrones sobre la muestra, permite el análisis elemental y aporta procesamiento y caracterización de materiales, información sobre las composiciones cualitativa y cuantitativa en regiones tan pequeñas como una micra de diámetro de la muestra. El primer paso en el análisis de una muestra desconocida es la identificación de los elementos presentes (análisis cualitativo), ya que el análisis cuantitativo carece de significado si los constituyentes de la muestra han sido identificados erróneamente (Dinger, 2005).

2.3.3.2 Método

Para conocer la morfología de los materiales de estudio se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras se depositaron sobre una cinta de grafito adherido a un portamuestra, posteriormente se bañaron con oro y se colocaron en un microscopio de barrido marca JEOL modelo JSM-IT300, con una distancia de trabajo de 9.2 mm y una aceleración de voltaje de 20.0 kV, equipado con un detector de energía retrodispersiva de rayos X (EDS).

2.4 Caracterización física

2.4.1 Densidad

2.4.1.1 Introducción

La densidad es una característica fundamental de todos los materiales. Las unidades más comunes de la densidad son g/cm^3 y kg/m^3 , ya que estas son muy precisas (Dinger, 2005). Existen diversos métodos de determinación de la densidad de un líquido, entre los cuales el método del picnómetro ofrece cierta sencillez. Este procedimiento permite el cálculo de la densidad de cualquier material a través de determinaciones gravimétricas. Del mismo modo, es importante tener en cuenta que, puesto que los líquidos varían su volumen con la temperatura, la densidad también sufre esta variación.

2.4.1.2 Método

La picnometría es una técnica que requiere especial cuidado, ya que se toman en cuenta el peso de la muestra, picnómetro vacío, picnómetro con agua, picnómetro con agua y muestra. En este caso, se utilizaron guantes de látex para evitar agregar peso al recipiente por la humedad de las manos. Se utilizó mineral de la malla -20+30.

Pasos:

1. Verificar que el picnómetro marca esté perfectamente seco para no agregar peso extra a la prueba.
2. Pesar el picnómetro vacío.
3. Tarar el picnómetro vacío, y agregar aproximadamente 3 gramos de muestra.
4. Agregar una cuarta parte del picnómetro de agua y agitar.
5. Introducir el picnómetro al equipo de baño ultrasónico por 30 minutos para eliminar cualquier burbuja en el mineral.
6. Sacar del equipo y rellenar con agua hasta que derrame líquido por el capilar.
7. Pesar el picnómetro con muestra y agua.

Capítulo 2. Metodología

8. Mediante la siguiente fórmula se obtuvieron los resultados.

1. $m = M1 = \text{gramos}$

Donde:

2. $V = \frac{M1 + M2 - M3}{d} = \text{cm}^3$

ρ =densidad

m=masa

V=volumen

M1= peso de la muestra

M2= peso del picnómetro + agua

M3= peso del picnómetro + agua + muestra

3. $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\text{gramos}}{\text{cm}^3}$

2.4.2 Espectroscopia infrarrojo (FTIR)

2.4.2.1 Introducción

La espectroscopia infrarrojo mide la absorción de la radiación IR por los materiales a medida que los átomos vibran sobre sus enlaces. Se utiliza principalmente para identificar tipos de enlaces, estructuras y grupos funcionales en compuestos orgánicos e inorgánicos. Puede ser utilizado tanto para análisis cuantitativos y cualitativos, cuando los materiales son irradiados en frecuencias apropiadas, los átomos, iones y grupos funcionales en las moléculas vibran sobre sus enlaces y la energía será absorbida. Cada modo de vibración de flexión y estiramiento de una molécula o grupo funcional también se absorberá a una frecuencia en particular. Cuando se expone a la frecuencia de luz infrarroja apropiada, la energía será absorbida por la radiación incidente a medida que aumentan las intensidades de vibración. Muchas frecuencias de IR no serán absorbidas.

Las vibraciones de estiramiento y flexión producidas por la absorción son distintas para cada tipo de enlace (simple, doble o triple), su resistencia, ángulos entre enlaces adyacentes y los átomos particulares unidos. Cada molécula y grupo funcional tendrá un espectro de absorción única, ya que cada molécula consiste en una composición

Capítulo 2. Metodología

única de átomos con frecuencias de vibración distinta para cada enlace y estructura molecular.

2.4.2.2 Método

La técnica FTIR se usa para identificar los diferentes grupos funcionales que se encuentran en las especies mineralógicas de las muestras, mediante el reconocimiento de los grupos funcionales principales existentes, para la elaboración de las pastillas se utilizó KBr (Bromuro de potasio) grado espectrométrico con una relación de (1:100), los análisis se realizaron a longitudes de onda de 4000 – 400 cm^{-1} en un equipo Perkin Elmer Frontier.

2.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

2.4.3.1 Introducción

La difracción de rayos X es una técnica de enorme utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido. Los cristales están conformados por átomos regularmente espaciados a distancias similares a la longitud de onda de esta radiación. Debido a esta propiedad cuando un haz de rayos X incide sobre los planos de un cristal, dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo con respecto al plano hkl, es decir, los planos reticulares actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos de la familia hkl sufren interferencia constructiva si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda, tal como lo define la ley de Bragg:

Donde:

$$4. \quad 2dhkl * \text{sen}\theta = n\lambda$$

$dhkl$ es el espaciado interplanar,

θ es el ángulo de incidencia

λ es la longitud de onda de la radiación.

Las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal y permiten caracterizar a cada sustancia. En el diagrama de rayos X quedan definidos los picos correspondientes a cada una de las fases presentes en la muestra analizada con su posición (2θ) e intensidad. La intensidad de los picos se relaciona con la cantidad de cada fase presente y con la disposición de los átomos en la celda (unidad de la estructura cristalina) (Dinger, 2005).

La aplicación de esta técnica puede tener muchas otras finalidades algunas de ellas se mencionan a continuación:

- Determinación de la estructura cristalina
- Determinación de defectos y desorden cristalino
- Determinación de soluciones sólidas a través de la medida de los parámetros de red
- Medida del tamaño del cristal
- Identificación de fases y/o análisis mineralógico cualitativo
- Análisis cuantitativo de fases.

La identificación de las fases presentes se realiza comparando el difractograma obtenido experimentalmente con los almacenados en la base de datos "Powder Diffraction File" (PDF-02) donde se encuentra compilada una vasta cantidad de difractogramas de diferentes de sustancias cristalinas. Otra manera posible de identificar las fases representadas en el difractograma es mediante el uso de programas de búsqueda, que a partir del difractograma obtenido y de un archivo de tarjetas PDF propio, permite identificar los picos presentes, siendo sin embargo fundamental el criterio del analista.

Capítulo 2. Metodología

2.4.3.2 Método

La prueba se realizó en un difractómetro marca INEL modelo Equinox 2000, los difractogramas se obtuvieron en un intervalo 2θ de 5° – 110° , la fuente de irradiación fue Co- $\alpha 1$ ($\lambda=1.789010 \text{ \AA}$), con un detector curvo, para obtener K- $\alpha 1$ el equipo cuenta con un monocromador de Ge, la distancia entre canales fue de $0.03 2\theta$, la tolerancia del equipo es de $0.09 2\theta$, aplicando 20 mA de corriente y un voltaje de 30 kV, el tiempo de irradiación fue de 60 minutos por muestra. Los patrones de difracción de rayos X se indexaron con el programa Match y se compararon con las tarjetas PDF-02

2.4.4 Estabilidad térmica

2.4.4.1 Introducción

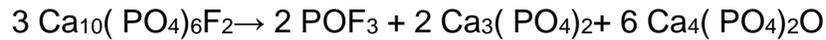
La apatita natural generalmente consiste en una solución sólida de aniones (ver figura 10) con grupos hidroxilo siempre presentes. Sin embargo, la composición de la apatita es aún más variable porque una gran cantidad de iones diferentes pueden ser sustituidas en la estructura (Pan & Fleet, 2002). Las sustituciones modifican la estructura y, a menudo, muestran efectos marcados en las características, como la cristalinidad y otras propiedades (solubilidad, estabilidad mecánica, estabilidad térmica, óptica y bioactividades).

Mediante el calentamiento de las muestras, se puede notar que una sustitución de fosfato disminuye la temperatura de descomposición, lo que conduce a una fase secundaria y una apatita más estequiométrica, la estabilidad térmica aumenta si la sustitución de fosfato se compensa con una sustitución de calcio.

La sustitución del calcio por otros iones metálicos disminuye la estabilidad térmica a medida que aumenta la deformación en la estructura; una mayor diferencia en el tamaño del catión del calcio probablemente conduce a una temperatura de descomposición más baja.

Capítulo 2. Metodología

Los cambios de fase y la descomposición de las apatitas se estudian en este caso por DRX, la fluorapatita, la más estable de todas las apatitas con fluoruro, es la más negativa y lo suficientemente pequeña para ubicarse dentro del triángulo de calcio, se funde a 1644° C y se descompone en una atmósfera seca según la siguiente reacción:



El diagrama de fase de FAp-CaF₂ preparado por (Prener, 1967) muestra que se forma una fase líquida a 1203 ° C. La fluorapatita libera fluoruro cuando se calienta en presencia de H₂O, incluso en pequeñas concentraciones en el aire, por encima de 1000 ° C para formar hidroxifluorapatita.

Pequeñas desviaciones en la relación Ca / P del material de partida dan como resultado la formación de fases secundarias en el calentamiento. Se ha encontrado que las sustituciones de carbonato y fosfato de hidrógeno en la estructura de apatito reducen el Ca / P a 1,62. Una relación Ca / P más baja disminuye la cristalinidad y acelera la descomposición. (Tönsuaadu, Agris Gross, Plüduma, & Veiderma, 2012)

2.4.4.2 Método

Para determinar la estabilidad térmica del material, se pesa 5 gramos de muestra, se coloca en un crisol de alúmina, después, se calentó en una mufla a 1000°C, con una rampa de calentamiento de una hora y un tiempo de permanencia de 2 horas, por último, las muestras se analizaron por DRX para observar los cambios de fase, obteniendo muestras calcinadas como las que se muestran a continuación:

2.5 Determinación de reactividad

2.5.1 Introducción



Figura 12 Muestras de roca fosfórica calcinada

Las pruebas de solubilidad son llevadas a cabo utilizando métodos de extracción química con ácidos naturales, sirven para clasificar las rocas fosfóricas según su potencial de disolución, y conocer la cantidad de elementos de interés tiene.

Los productos químicos que son utilizados para evaluar:

1. Citrato de amonio neutro
2. Ácido cítrico al 2%
3. Ácido fórmico al 2%

Factores que afectan la solubilidad

Tamaño de partícula

El área geométrica es un factor importante, con las rocas sedimentarias el área geométrica externa es cerca del 5 por ciento del total del área externa debido a la estructura porosa de las partículas de la roca fosfórica. En las rocas fosfóricas ígneas con estructuras cristalinas gruesas sin superficies internas, tanto el área geométrica externa como el total de área externa son semejantes. (Lehr, 1972)

Capítulo 2. Metodología

El aumento en P químicamente extraíble obtenido con la molienda de las rocas fosfóricas estuvo relacionado positivamente con la reactividad de las rocas. Encontraron que cuanto mayor es la reactividad de la roca fosfórica, mayor es el incremento en P extraíble debido a la molienda. (Chien & Friesen, 1992)

Minerales asociados

Las rocas fosfóricas contienen generalmente minerales accesorios, tales como: calcita, dolomita, yeso, cuarzo, óxidos de hierro y de aluminio, además de arcillas. Los carbonatos tienen una mayor interferencia, debido a su alta solubilidad con los ácidos orgánicos (Lehr, 1972).

Clasificación de las rocas basado en solubilidad

Diamond (1979) propuso un sistema de clasificación de tres categorías (baja, media y alta reactividad) según las solubilidades en ácido cítrico neutro, ácido cítrico al 2% y el ácido fórmico al 2%, que se muestra a continuación en la tabla 4:

Tabla 5 Clasificación de las rocas fosfóricas según su solubilidad

% P ₂ O ₅			
Potencial de la roca	Citrato de amonio neutro	Ácido cítrico al 2%	Ácido fórmico al 2%
Alto	>5.4	>9.4	>13.0
Medio	3.2-4.5	6.7-8.4	7.0-10.8
Bajo	<2.7	<6.0	<5.8

2.5.2 Método

Ácido cítrico al 2%

Para la disolución del material se utiliza 0.50 gr de cada muestra con un tamaño de - #30 + #40 mallas, ésta se coloca en un vaso de precipitado con 40 ml de ácido cítrico al 2%. El proceso de disolución tarda aproximadamente 1 hora, la solución es filtrada y se agregan nuevamente 40 ml de ácido para una segunda extracción.

Ácido fórmico al 2%

Para la disolución del material se utiliza 0.50 gr de cada muestra con un tamaño de - #30 + #40 mallas, ésta se coloca en un vaso de precipitado con 40 ml de ácido fórmico al 2%. El proceso de disolución tarda aproximadamente 1 hora, la solución es filtrada y se agregan nuevamente 40 ml de ácido para una segunda extracción.

Citrato de amonio neutro

Para la disolución del material se utiliza 0.50 gr de cada muestra con un tamaño de - #30 + #40 mallas, ésta se coloca en un vaso de precipitado con 40 ml de citrato de amonio neutro. El proceso de disolución tarda aproximadamente 1 hora, la solución es filtrada y se agregan nuevamente 40 ml de citrato para una segunda extracción.

La concentración de las tres disoluciones obtenidas se determina por colorimetría.

2.6 Disolución e intercambio iónico con zeolita

2.6.1 Introducción

La roca fosfórica permite obtener elementos esenciales para el crecimiento adecuado de las plantas, pero dependiendo de las condiciones del suelo la solubilidad de esta baja o aumenta. Al utilizar una mezcla de roca fosfórica y zeolita, basado en el principio del intercambio iónico, la zeolita intercambia un catión de amonio (NH_4^+) o potasio (K^+) con calcio (Ca^{2+}), ya que la disminución de los iones de calcio en la solución promueve la reactividad del fósforo lográndose una liberación controlada del P, el NH_4^+ y el potasio (K).

2.6.2 Método

Se utilizaron 5 tipos de roca fosfórica, y una de clinoptilolita (natural e intercambiada con amonio). Se realizaron mezclas de RF-zeolita en diferentes proporciones, se colocaron en un equipo Shaker, modelo SHKE2000 para mantener en movimiento la

Capítulo 2. Metodología

mezcla, permitiendo obtener una liberación mayor, como se muestra en las ilustraciones 13 y 14.



Figura 14 Montaje de experimentos de intercambio



Figura 13 Montaje de experimentos de intercambio

Dependiendo el tiempo y la mezcla se llevan a cabo los experimentos como se muestra en la tabla 6 a continuación:

Tabla 6 Proporciones de roca fosfórica y zeolita para montaje

Zeolita	Roca fosfórica	Tiempo	Proporción
Natural	AQ	24 horas	1:5
	MI-1	48 horas	
	MI-2	72 horas	
	GG-1	96 horas	
	GG-2		
Intercambiada	AQ	24 horas	1:5
	MI-1	48 horas	
	MI-2	72 horas	
	GG-1	96 horas	
	GG-2		

Capítulo 2. Metodología

En un matraz Erlenmeyer se coloca la proporción de roca fosfórica y zeolita, se añaden 200 ml de agua desionizada. Posteriormente, se colocan en un equipo de agitación orbital. Pasado el periodo de tiempo, la solución es filtrada y colocada en frascos color ámbar. Se analiza por el método de colorimetría el contenido de P en la solución.

Capítulo 3

Resultados y

discusiones

Resultados y discusiones

3.1 Muestreo

Mediante el método de muestreo de lotes mineros se recopilaron 5 diferentes especímenes de roca fosfórica provenientes del municipio de Pacula, Hidalgo. Se obtuvieron aproximadamente 40 kilogramos por muestra para su posterior análisis.

3.2 Preparación mecánica

Mediante la disminución de la roca, se obtuvo una distribución de pesos y el acumulado positivo de los mismos. Se puede observar que en la muestra MI-2 el peso entre las mallas 10 a 30 es el 80% de la muestra, estos resultados se aprecian en la tabla 7 y 8:

Tabla 7 Distribución de pesos de roca fosfórica

Tamiz	Abertura	Peso (grs) MI-2	Peso %	AP	Peso (grs) GG-1	Peso %	AP
10	2000	0,673	49,2	49,2	0,40	39,29	39,29
14	1410	0,181	13,2	62,5	0,16	15,52	54,81
20	850	0,162	11,9	74,3	0,14	13,46	68,27
30	595	0,11	8,0	82,4	0,10	9,53	77,80
50	297	0,078	5,7	88,1	0,07	7,07	84,87
100	149	0,092	6,7	94,8	0,10	10,12	94,99
200	74	0,033	2,4	97,2	0,04	3,73	98,72
PAN		0,038	2,8	100,0	0,01	1,28	100,00
Total		1,367	100		1,018	100	

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Tabla 8 Distribución de pesos de roca fosfórica

Tamiz	Abertura	Peso (grs) MI-1	Peso %	AP %	Peso (grs) G.A	Peso %	AP	Peso (grs) AQ	Peso %	AP
10	2000	0,40	40,86	40,86	0,09	4,35	4,35	1,39	58,30	58,30
14	1410	0,16	16,34	57,20	0,46	21,86	26,22	0,22	9,25	67,55
20	850	0,14	14,71	71,91	0,80	37,62	63,84	0,17	7,06	74,61
30	595	0,10	9,70	81,61	0,51	24,28	88,12	0,10	4,20	78,82
50	297	0,06	6,54	88,15	0,17	7,95	96,07	0,10	4,16	82,98
100	149	0,08	7,87	96,02	0,05	2,46	98,53	0,20	8,58	91,55
200	74	0,03	2,86	98,88	0,02	0,80	99,34	0,11	4,71	96,26
PAN		0,01	1,12	100	0,01	0,66	100	0,09	3,74	100
Total		0,98	100		2,11	100		2,38	100	

En la muestra GG-1 el 80% de la muestra se encuentra entre las mallas 10 a 50.

En el caso de la muestra MI-1, el 80% del peso de la muestra está distribuido en las mallas 10 y 30.

En la muestra de GG-2, en los tamices 10 y 30 se encuentra distribuido el 80% del peso.

En el caso de la muestra AQ, en el tamiz 10 y 50 se encuentra el 80% del peso total.

En el caso de la muestra MI-2 entre el tamiz 10 y 30 se encuentra el 80% del total de peso.

A continuación, en la figura 15 se muestran graficados los resultados del acumulativo positivo de las muestras:

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

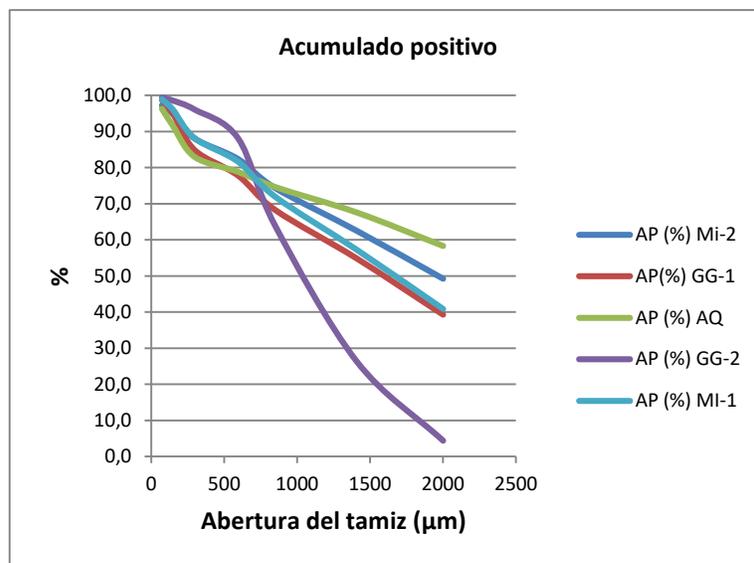


Figura 15 Acumulativo positivo de muestras de fosforita

3.3 Caracterización química

3.3.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Mediante el uso de FRX se determinaron los elementos en menor contenido de las diferentes muestras de la roca fosfórica, los resultados se muestran en las tablas 9 y 10:

Tabla 9 Elementos traza de las fosforitas

Ug/g (microgramo) (x10 ⁻⁶ gr)	AQ	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2
Rb	<2	4	5	<2	<2
Sr	769	1010	314	451	567
Ba	379	188	326	117	162
Y	40	55	22	46	24
Zr	37	69	14	16	18
Nb	<1	<1	5	3	3
V	23	31	11	67	21
Cr	52	43	4	19	13
Co	5	7	5	5	<4
Ni	18	43	15	33	20
Cu	9	18	213	16	16
Zn	862	155	2671	80	52
Th	5	5	<2	4	3
Pb	9	12	90	7	9

Tabla 10 elementos mayoritarios de las fosforitas

%	AQ	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2
SiO ₂	5.70	7.84	4.28	12.0	5.23
TiO ₂	.099	.170	.128	.01	.058
Al ₂ O ₃	2.93	5.18	2.99	1.31	1.91
Fe ₂ O ₃	.955	1.97	1.17	.683	.568
MnO	.068	.069	.202	.160	.064
MgO	.133	.144	.768	.061	.068
CaO	50.9	45.7	50.0	46.9	51.6
Na ₂ O	.185	.121	.136	.110	.095
K ₂ O	.051	.102	.149	.079	.051
P ₂ O ₅	28.5	30.8	22.0	33.7	32.5
F	2.32	2.63	.689	2.91	2.46
SO ₃	.318	.265	.125	.288	.282
P x C	7.85	5.01	17.3	1.78	5.19
Suma	9.989	100.01	99.937	99.991	100.076
C/P	1.78	1.48	2.27	1.39	1.59

3.3.2 Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

Los resultados del análisis químico por la técnica UV-vis se muestran en la tabla 7, donde el rango de contenido de fósforo están entre 7.84% – 14.07%, una fluorapatita pura contiene 18.78% de fósforo, esto es un indicador de las impurezas que presentan las muestras.

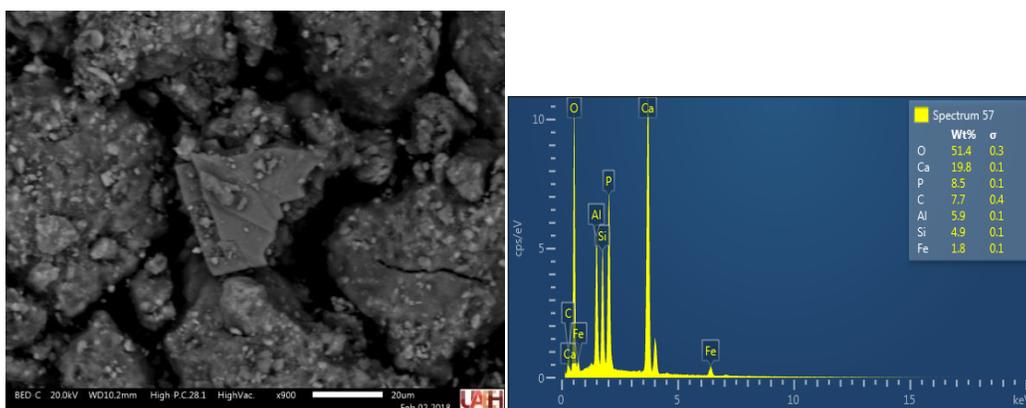
Tabla 11 Contenido de fósforo de rocas

Muestra	FRX (P)	FRX (P ₂ O ₅)	UV-vis (P)	UV-vis (P ₂ O ₅)	% de error
AQ-1	12,43	28,5	11,23	25,74	1,98
GG-1	13,43	30,8	12,50	28,67	1,98
GG-2	9,59	22	7,84	17,98	0,55
MI-1	14,70	33,7	13,92	31,92	3,30
MI-2	14,17	32,5	14,07	32,27	-4,74

3.3.3 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva (MEB&EDS)

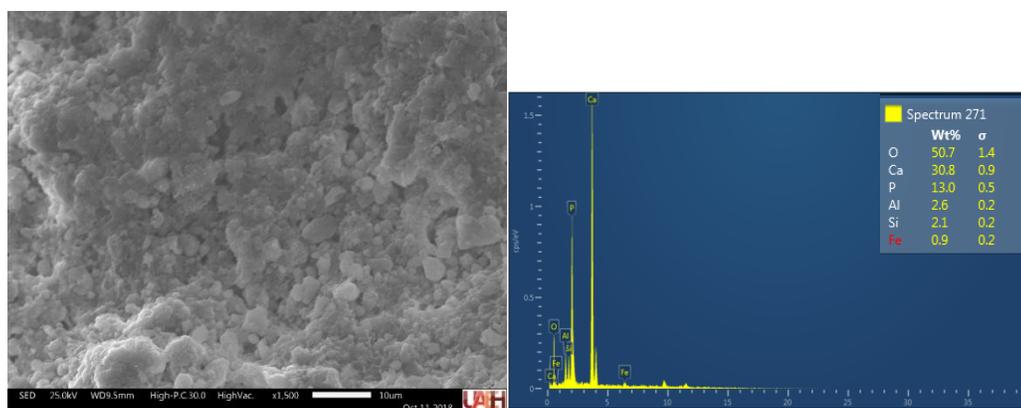
Los resultados de MEB & EDS se muestran a continuación:

Se realizó una micrografía y análisis EDS [ver figura 16a) y 16b)] a una partícula incluyendo la medición de carbono, el contenido de carbono en forma de (CO_3^{-2}) indica una posible sustitución del (PO_4^{-3}) por (CO_3^{-2}). Por último, se realizó una micrografía y análisis a una zona de una partícula [ver figura 16c) y 16d)], la micrografía revela que es un conjunto de partículas con tamaños menores a $10\ \mu\text{m}$ de forma subredondeada, dichas partículas se encuentran aglomeradas, la composición química consta de $\text{Ca}=30.8\%$, $\text{P}=13.0\%$, $\text{Al}=2.6\%$, $\text{Si}=2.1\%$ y $\text{Fe}=0.9\%$, se nota que existe una sustitución de Ca por Fe^{+2} y CO_3^{-2} , y (PO_4^{-3}) por (AlO_4^{-5}) y (SiO_4^{-4}) y posiblemente (CO_3^{-2}).



a) Micrografía de AQ-1 a 900X

b) Análisis EDS para AQ-1



c) Micrografía de AQ-1 a 1500X

d) Análisis EDS para AQ-1

Figura 16 Micrografía y análisis EDS para AQ-1

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

La muestra GG-1 se expone en la figura 17, se elaboró micrografías y análisis EDS [ver figura 17a) y 17b)], la micrografía revela partículas redondeadas (el material está sometido a un tipo de erosión) e irregulares, se nota un aglomerado de partículas subredondeadas, dichas partículas tienen tamaños menores a $10\ \mu\text{m}$, en la micrografía 17a) podemos observar partículas de forma subhedral de hábito prismático.

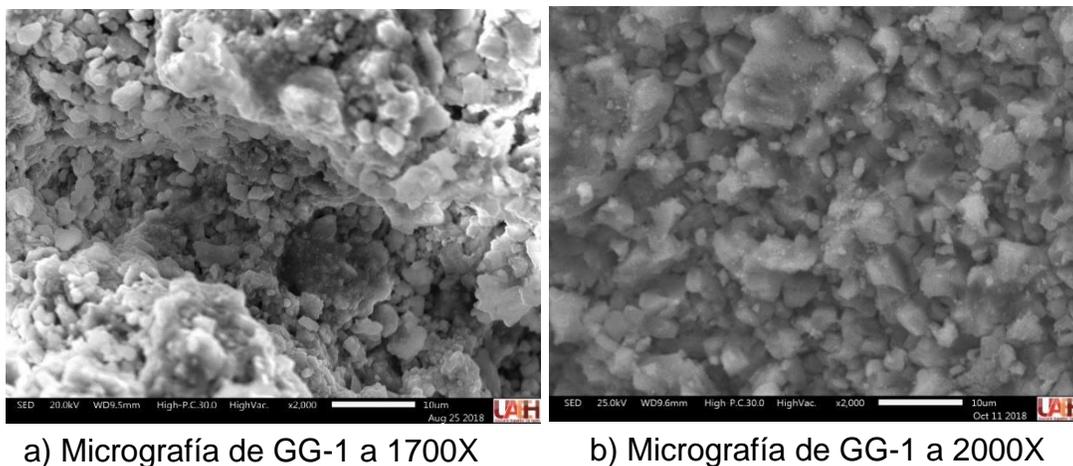


Figura 17 Micrografía v análisis EDS para GG-1

En la figura 18 se muestran las micrografías y análisis EDS de la muestra GG-2, [ver figura 18b)] al igual que las muestras anteriores se nota una sustitución de los iones de la apatita, la morfología de la muestra [ver figura 18c) y 18d)] consta de partículas subredondeadas con tamaño a $5\ \mu\text{m}$ sobre una matriz de forma subhedral con hábito prismático.

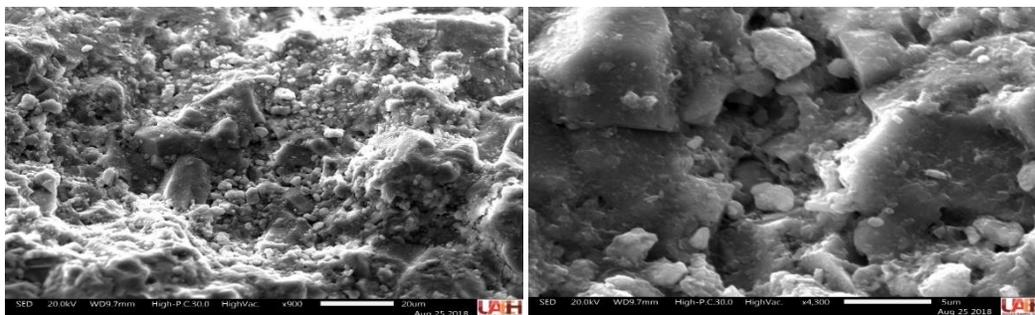


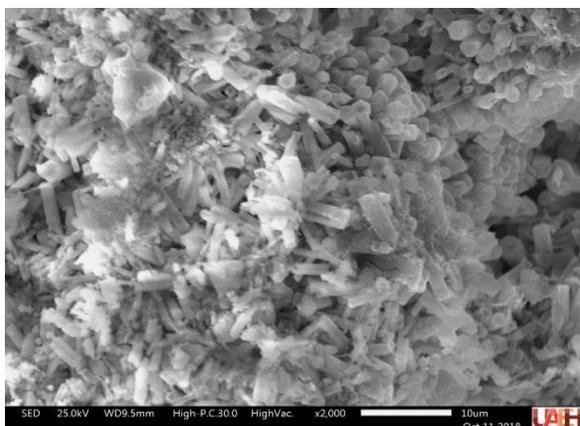
Figura 18 Micrografía y análisis EDS de muestra GG-2

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

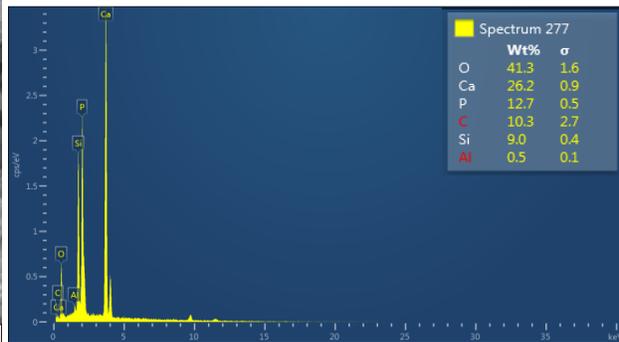
Para la muestra MI-1, la morfología de la muestra 19a) es euhedral y de hábito prismático con tamaños alrededor de 2 μm de base y 8 μm de altura, la muestra 19c) y 19d) se observa una matriz de cristales euhedrales y hábito prismático, dichos cristales tienen tamaños menores a 10 μm , sobre dichos cristales se presentan unas partículas en forma de hojuelas con tamaños menores a 10 μm .

La figura 19a) se alcanza a observar bases de forma hexagonal, lo cual es típica de una apatita, el análisis EDS no revela contenidos de F, es probable que se trate de una hidroxiapatita, al igual de las muestras anteriores existe sustitución de los iones de (OH^-), (Ca^{2+}) y (PO_4^{-3}). Por otra parte, la morfología de las muestras 19c) y 19d) presentan una base rectangular y no una base hexagonal para ser identificada como una apatita.

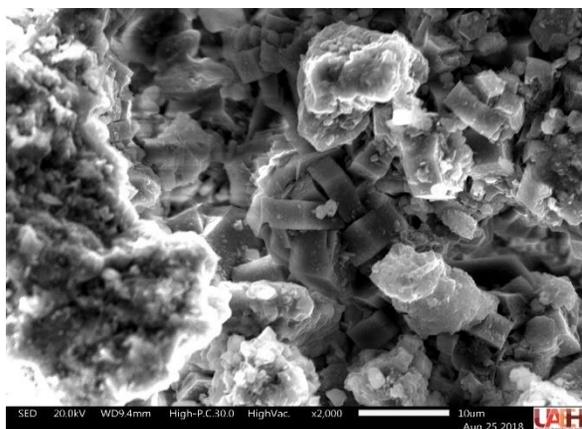
Capítulo 3. Resultados y discusiones.



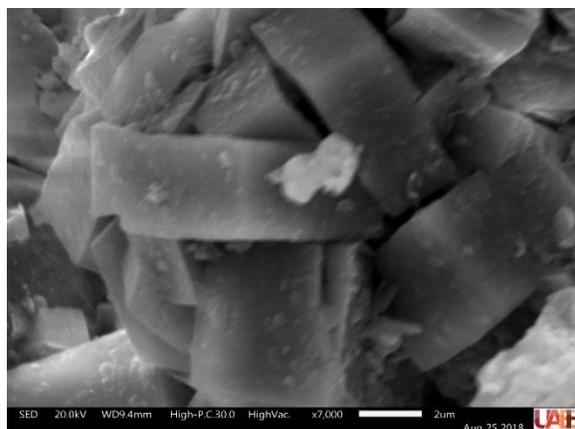
a) Micrografía de MI-1 a 2000X



b) Análisis EDS para muestra MI-1



c) Micrografía de MI-1 a 2000X



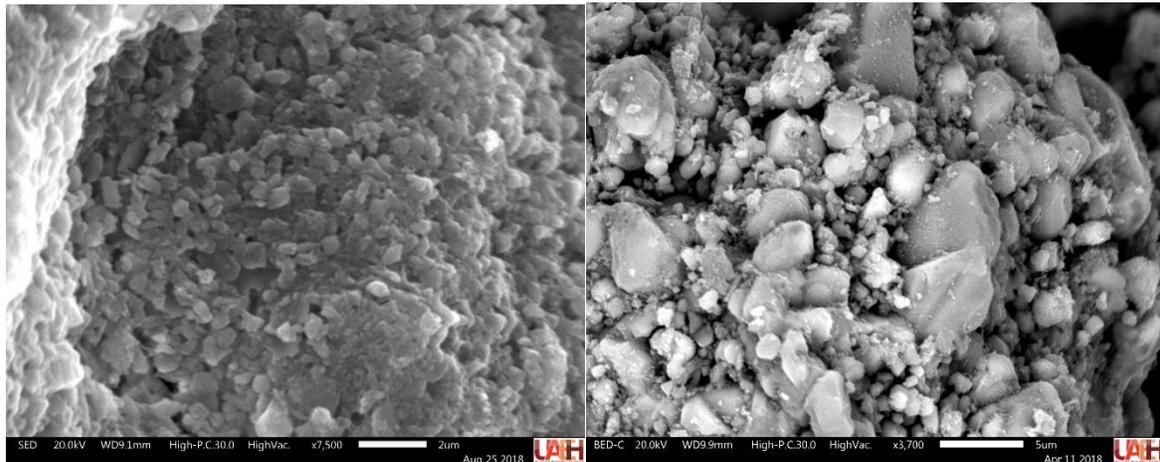
d) Micrografía de MI-1 a 7000X

Figura 19 Micrografía y análisis EDS de muestra MI-1

Por último, en la figura 20 se presentan las micrografías de la muestra identificada como MI-2, la morfología observada de las muestras [ver figura 20a y 20b)] consta de partículas subredondeadas, al igual que las anteriores su tamaño está por debajo de las 10 μm , en la figura 20c) se nota cristales de forma ehedral y hábito tabular, el tamaño de los hexágonos es por debajo de las 5 μm , se realizó la composición química de un cristal [ver figura 20c)], que consta de O= 53.1%, Ca= 20.4%, P= 10.8%, F= 8.6%, C= 6.9% y Si= 0.2%, con los datos anteriores se evaluó la fórmula de dicho cristal: $\text{Ca}_{4.4}\text{F}_{3.1}(\text{CO}_3)_{2.5}(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_2)_{0.1}(\text{CO}_3)_{2.9}\text{F}$. Como se observa en la fórmula los

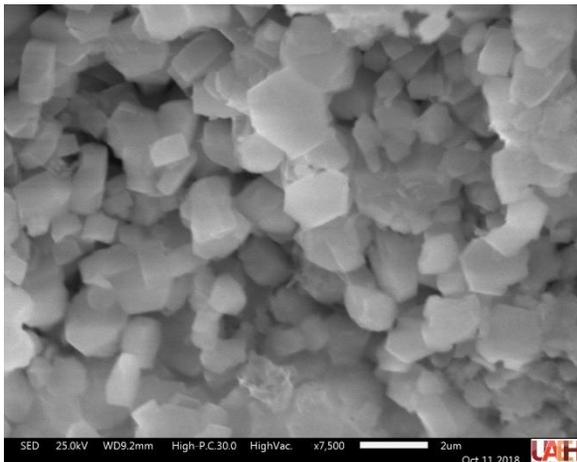
Capítulo 3. Resultados y discusiones.

iones (Ca^{+2}) han sido sustituidos parcialmente por (F^{-2}) y (CO_3^{-2}) y el ion (PO_4^{-3}) también ha sido sustituido parcialmente por (SiO_4^{-4}) y (CO_3^{-2}).

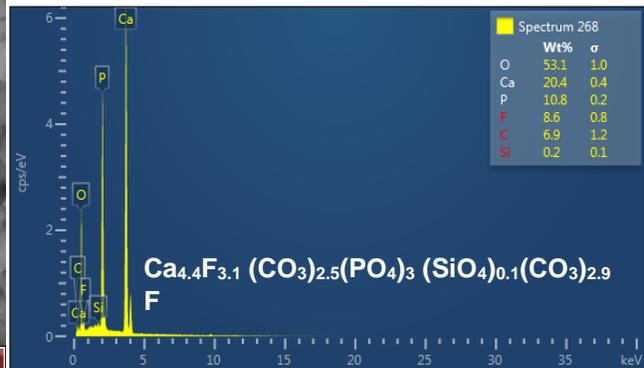


a) Micrografía de MI-2 a 7500X

b) Micrografía de MI-2 a 3700X



c) Micrografía de MI-2 a 7500X



d) Análisis EDS para muestra MI-2

Figura 20 Análisis EDS de MI-2

Los análisis EDS revelan cierto grado de sustitución en mayor o menor grado, según sea el caso de los diferentes iones que contiene las apatitas, la morfología de las muestras son de partículas subredondeadas que se aglomeran, su tamaño en general

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

está por debajo de las 10 μm , sobre dichas partículas se presentan otras más pequeñas en forma de hojuelas, también se encontraron cristales de forma euhedral y hábitos prismáticos y tabulares en las muestras MI-1 y MI-2.

3.4 Caracterización física

3.4.1 Densidad

Con el método de picnometría se determinaron las densidades de las muestras de roca, llevando a cabo los experimentos por triplicado se obtuvieron los siguientes resultados de la tabla 12:

Tabla 12 Densidad de roca fosfórica

Muestra	Densidad
AQ	2.2704 gr/cc
GG-1	2.428 gr/cc
MI-2	2.69 gr/cc
GG-2	2.33 gr/cc

3.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FTIR)

Los espectros de la roca fosfórica se presentan en la figura 21, en donde se puede observar las bandas de distintos grupos funcionales, tales como la banda de tensión asimétrica del enlace OH^- ($3694 - 3697 \text{ cm}^{-1}$) y ($3619-3621 \text{ cm}^{-1}$), también, se observan las bandas de tensión asimétrica y flexión del agua ($3434 - 3435 \text{ cm}^{-1}$) y ($1624 - 1631 \text{ cm}^{-1}$) (Madejová & Komadel, 2001) .Posteriormente se encuentran 4 bandas que corresponden a las bandas de tensión del enlace C-H 2962 cm^{-1} , ($2924 - 2927 \text{ cm}^{-1}$), 2877 cm^{-1} y ($2854 - 2857 \text{ cm}^{-1}$), dichas bandas corresponden a materia

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

orgánica (Kumar & Rajkumar, 2013). De las ilustraciones 22 a las 26 se muestran los espectros infrarrojos con más detalles en donde se pueden observar señales débiles que ayudan a identificar las diferentes especies mineralógicas existentes en las muestras. A continuación, se describen las posibles asignaciones:

Apatita:

Como se puede observar en la tabla 13, la mayoría de las muestras presentan las bandas del grupo funcional (PO_4^{3-}); las cuales constan de la banda de tensión simétrica (ν_1): $964 - 965 \text{ cm}^{-1}$, banda de flexión (ν_{2a}): $462 - 465 \text{ cm}^{-1}$, banda de flexión (ν_{2b}): $471 - 474 \text{ cm}^{-1}$, banda de tensión (ν_{3a}): $1092 - 1094 \text{ cm}^{-1}$, banda de flexión (ν_{3b}): $1042 - 1046 \text{ cm}^{-1}$, banda de flexión (ν_{4a}): $603 - 604 \text{ cm}^{-1}$ y banda de flexión (ν_{4b}): $566 - 577 \text{ cm}^{-1}$. Adicional a las bandas anteriores, también se nota la presencia de las bandas ν_{3a} : $1429 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ y ν_{3b} : $1429 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ las cuales indican la sustitución del ion (PO_4^{3-}) por (CO_3^{2-}), por otra parte, la muestra AQ-1 (figura 21) presenta una pequeña banda 1540 cm^{-1} que revela la sustitución del ion (OH^-) por (CO_3^{2-}), la muestra GG-2 (figura 30) indica una banda de tensión a 3569 cm^{-1} que corresponde al grupo (OH^-) y otra banda de libración (O-H-O) a 629 cm^{-1} , pero además existen 5 bandas desde $633 - 747 \text{ cm}^{-1}$ que manifiesta los diferentes grados de sustitución (50 - 95%) del grupo funcional (OH^-) por (F^-).

Con los resultados anteriores se infiere que las muestras AQ-1, GG-1, MI-1 y MI-2 contienen francolita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y \text{ F}$, la muestra AQ-1 contiene hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y (\text{OH})_{2-w} (\text{CO}_3^{2-})_w$ con cierto grado de sustitución del (OH^-) por (CO_3^{2-}), la muestra GG-2 existe una fluorhidroxiapatita con una formula general $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y (\text{OH})_{2-w} (\text{F}^-)_w$.

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

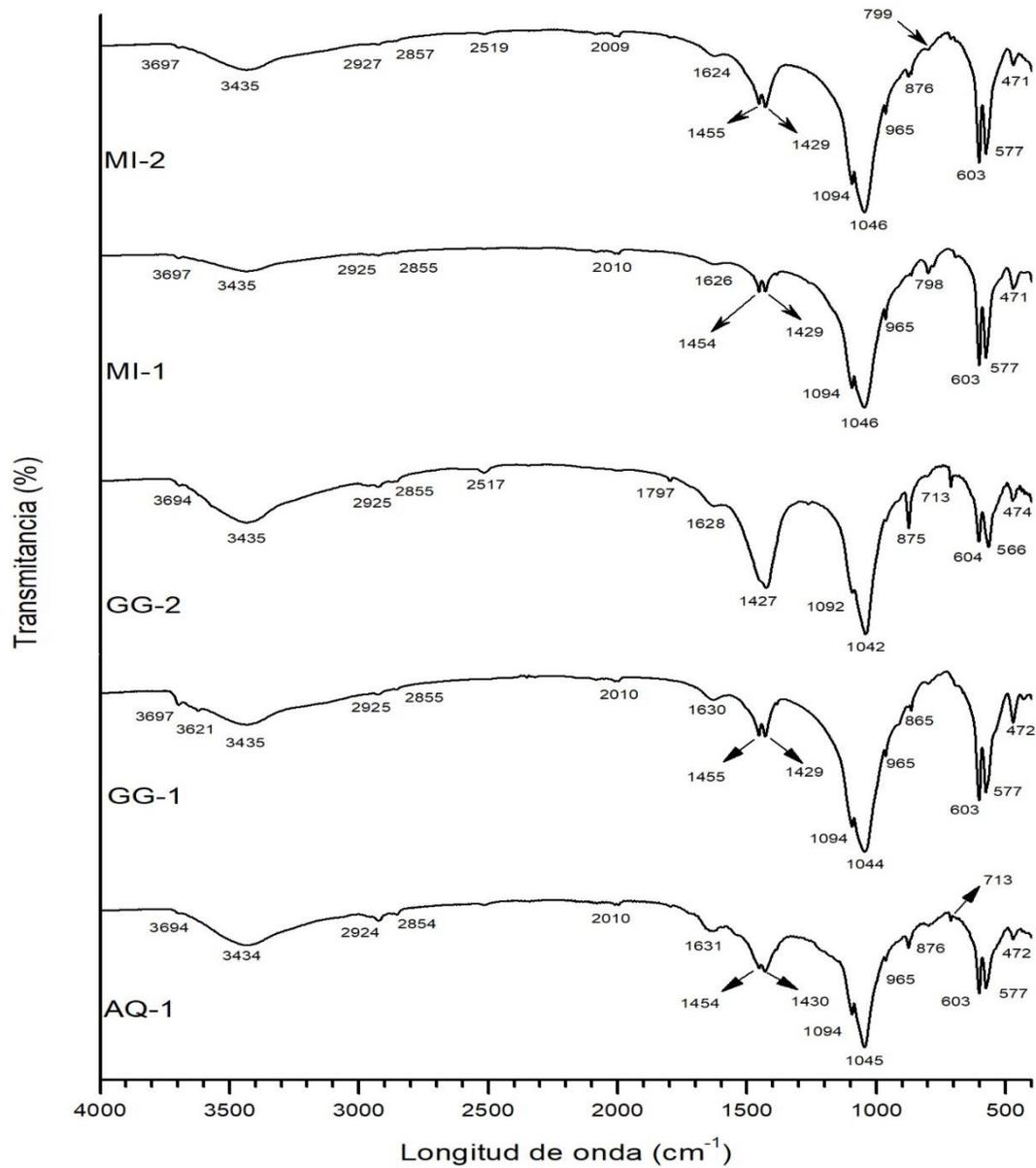


Figura 21 Difractograma de roca fosfórica

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Tabla 13 Posibles asignaciones para apatitas.

Banda (cm ⁻¹)					Modo vibracional	Posible asignación	Observación	Referencia
AQ-1	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2				
		3569			v (-OH)	Hidroxiapatita		(Elliott, 1994)
2082	2082		2082	2087	Sobretono y combinación (PO ₄ ⁻³)	Apatita		(Ishikawa, Cheng, Yasukawa, & Kandori, 1998)
2010	2010		2010	2009				
1997	1997	1994	1996	1996				
1540						Hidroxiapatita	Sustitución de CO ₃ ⁻² por OH ⁻	(Elliott, 1994)
1454	1455		1454	1455	v _{3b} (CO ₃ ⁻²)	Francolita	Sustitución de	
1430	1429	1427	1429	1429	v _{3a} (CO ₃ ⁻²)	Francolita	PO ₄ ⁻³ por CO ₃ ⁻²	
1094	1094	1092	1094	1094	v _{3a} (PO ₄ ⁻³)	Apatita		
1045	1044	1042	1046	1046	v _{3b} (PO ₄ ⁻³)	Apatita		
965	965	964	965	965	v ₁ (PO ₄ ⁻³)	Apatita		
876	878	875	878	876	v ₂ (CO ₃ ⁻²)	Calcita Francolita	Sustitución de PO ₄ ⁻³ por CO ₃ ⁻²	
866	865		865	865	v ₂ (CO ₃ ⁻²)	Francolita	Sustitución de PO ₄ ⁻³ por CO ₃ ⁻²	
		630			(Ca-OH)	Hidroxiapatita		(Freund & Knobel, 1977)
		633 - 747					Sustitución de (OH ⁻) por F	
603	603	604	603	603	v _{4a} (PO ₄ ⁻³)	Apatita		(Elliott, 1994)
577	577	566	577	577	v _{4b} (PO ₄ ⁻³)	Apatita		
472	472	474	471	471	v _{2b} (PO ₄ ⁻³)	Apatita		
		438		443	v _{3b} - v _{4a}	Apatita		(Bhatnagar, 1968)

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Cuarzo:

Todas las muestras presentan bandas características del cuarzo (ver tabla 14), las bandas de tensión asimétrica y simétrica ($1080 - 1175 \text{ cm}^{-1}$) y flexión ($4663 - 466 \text{ cm}^{-1}$) principales no se observan ya que están combinadas con las bandas del grupo (PO_4^{+3}), sin embargo, se detectan 2 bandas ($798 - 804 \text{ cm}^{-1}$) y ($778 - 786 \text{ cm}^{-1}$) asignadas al modo de vibración de tensión simétrica (Si-O), por último, se detecta una banda de flexión simétrica (O-Si-O) en el rango de ($687 - 693 \text{ cm}^{-1}$).

Tabla 14 Posibles asignaciones para cuarzo

Banda (cm^{-1})					Modo vibracional	Posible asignación	Observación	Referencia
AQ-1	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2				
798	800	804	798	799	$\nu(\text{Si-O})$	Cuarzo		(Lippincott, Van Valkenburg, Weir, & Bunting, 1958)
786	780	779	780	778	$\nu(\text{Si-O})$			
688	692	687	693	693	$\delta(\text{O-Si-O})$			

Calcita:

Las muestras AQ-1, GG-2 y MI-2 ilustran la presencia de calcita (ver tabla 15), las bandas de tensión simétrica ($1068 - 1090 \text{ cm}^{-1}$) y asimétrica ($1423 - 1450 \text{ cm}^{-1}$) y flexión ($866 - 887 \text{ cm}^{-1}$) no se observan ya que también están combinadas con el grupo funcional (PO_4^{+3}), las bandas detectadas son ($2516 - 2519 \text{ cm}^{-1}$), ($1795 - 1797 \text{ cm}^{-1}$) y ($712 - 713 \text{ cm}^{-1}$) que corresponden a sobretono, bandas de combinación y blanda de flexión planar respectivamente.

Tabla 15 Posibles asignaciones para calcita

Banda (cm^{-1})					Modo vibracional	Posible asignación	Observación	Referencia
AQ-1	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2				
2516		2517	1	2519	$2\nu_2 + \nu_4$	Calcita		(Gunasekaran, Anbalagan, & Pandi, 2006)
1795		1797		1797	$\nu_1 + \nu_4$			
876		875		876	$\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$			
713		713		712	$\nu_4(\text{Ca-O})$			

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

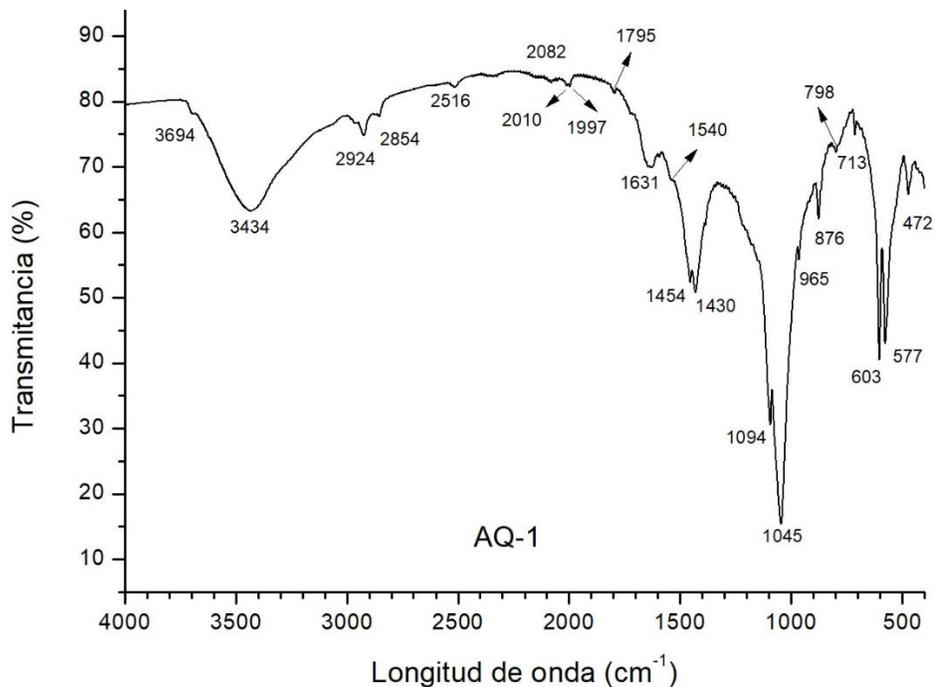
Caolinita:

Las muestras AQ-1, GG-1 y GG-2 muestran la banda de flexión del enlace (Al-Al-OH) que se encuentra en el rango de 916 – 919 cm^{-1} el cual es uno de los representativos de la caolinita, las bandas en el rango de 3694 – 3697 cm^{-1} asignado al movimiento de vibración de tensión del enlace (OH^-), 3619 – 3621 cm^{-1} relacionada con el modo de vibración de tensión (OH^-), 3434 – 3435 cm^{-1} característico del modo vibracional de tensión del enlace (H-O-H) del agua, (1624 – 1631 cm^{-1}) típico del modo vibracional de flexión del enlace (H-O-H) del agua también es típica de dicho mineral, sin embargo, es compartida con las apatitas. Por tanto, la única banda que no es compartida con otros minerales es el modo vibracional de δ (Al-Al-OH).

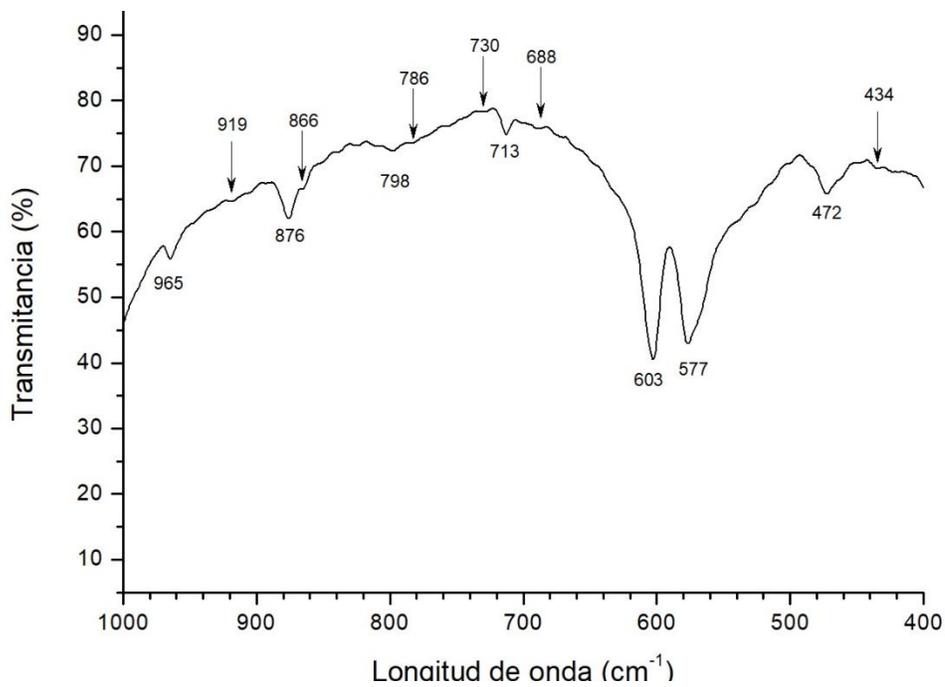
Tabla 16 Posibles asignaciones para caolinita

Banda (cm^{-1})					Modo vibracional	Posible asignación	Observación	Referencia
AQ-1	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2				
3694	3697	3694	3697	3697	ν (Al-Al-OH)	Caolinita		(Madejová & Komadel, 2001)
	3621	3619	3619	3619	ν (Al-Al-OH)			
3434	3435	3435	3435		ν_{Asim} (H-O-H)	Agua		
1631	1630	1628	1626	1624	δ (H-O-H)			
919	918	916			δ (Al-Al-OH)	Caolinita		
434	431	425	433		δ (Si-O)			

Capítulo 3. Resultados y discusiones.



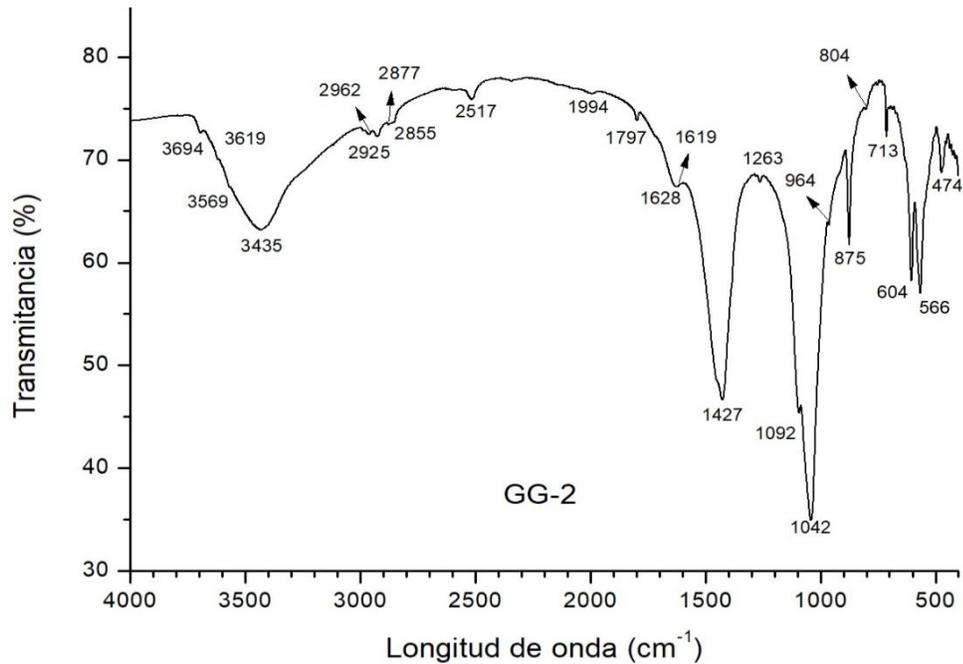
a) Espectro FTIR de AQ-1, rango de 4000 – 400 cm⁻¹



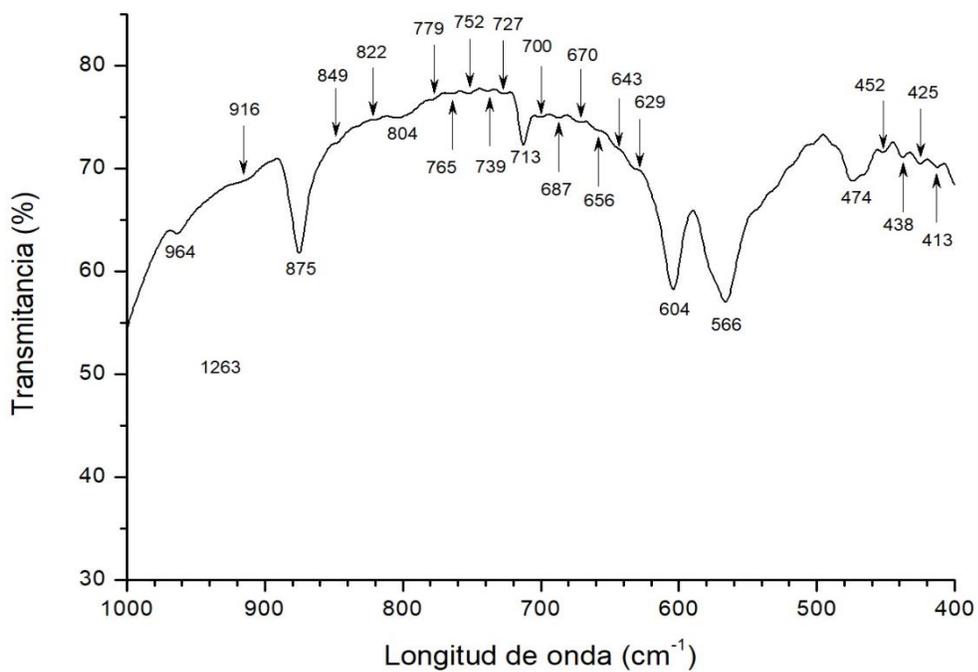
b) Espectro FTIR de AQ-1, rango de 1000 – 400 cm⁻¹

Figura 22 Espectro FTIR AQ-1

Capítulo 3. Resultados y discusiones.



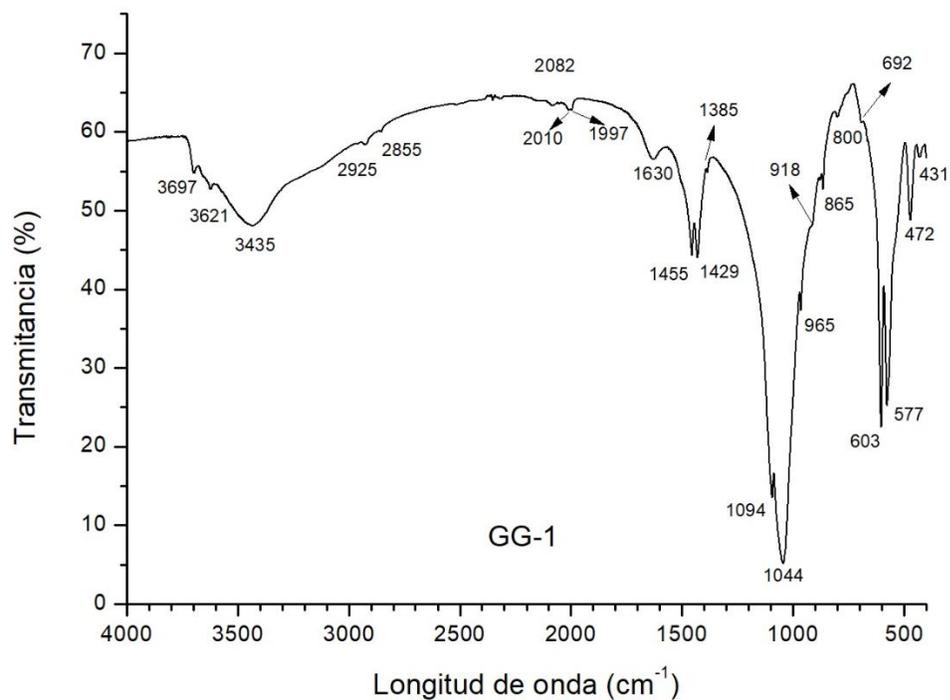
a) Espectro FTIR de GG-2, rango de 4000 – 400 cm⁻¹



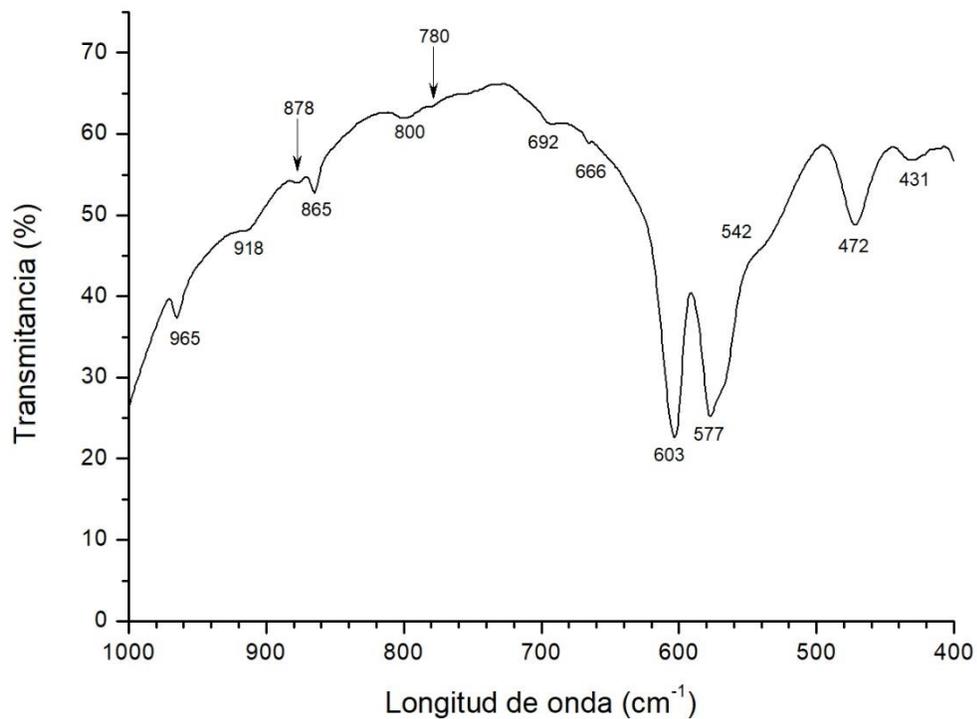
b) Espectro FTIR de GG-2, rango de 1000 – 400 cm⁻¹

Figura 23 Espectro FTIR para GG-2

Capítulo 3. Resultados y discusiones.



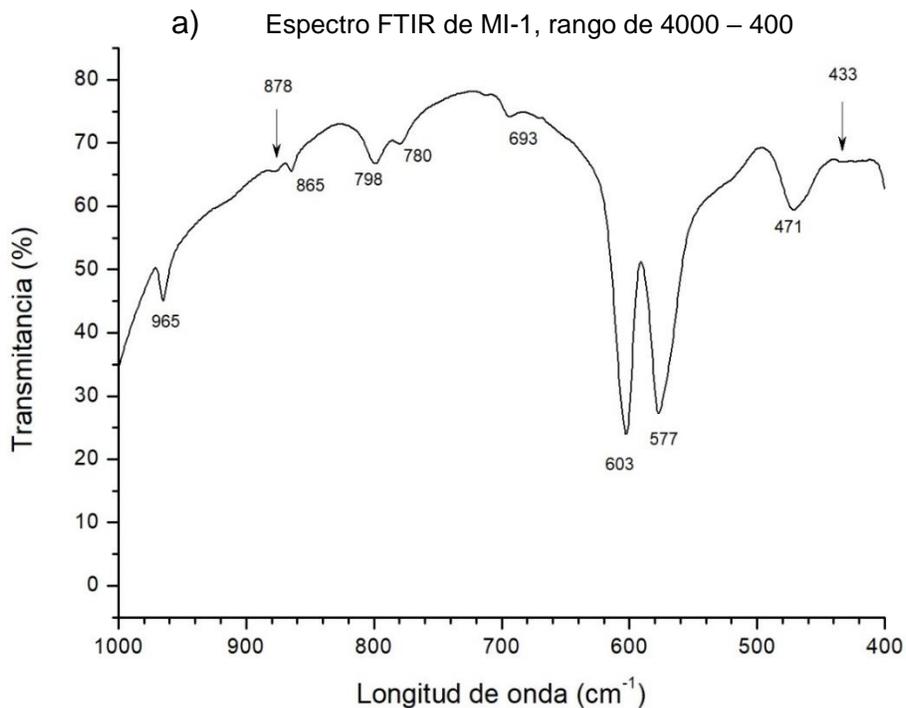
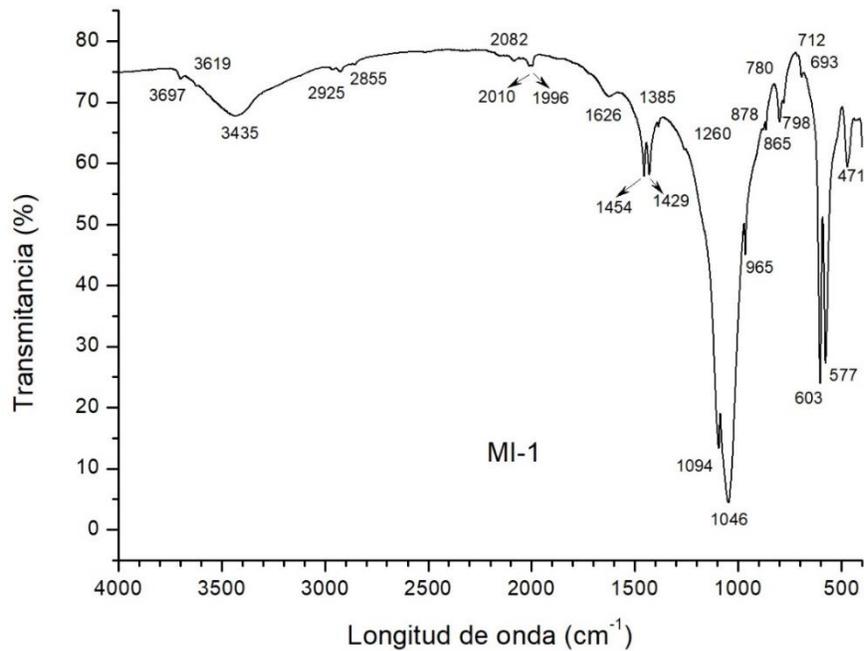
a) Espectro FTIR de GG-1, rango de 4000 – 400 cm⁻¹



b) Espectro FTIR de GG-1, rango de 1000 – 400 cm⁻¹

Figura 24 Espectro FTIR de muestra GG-1.

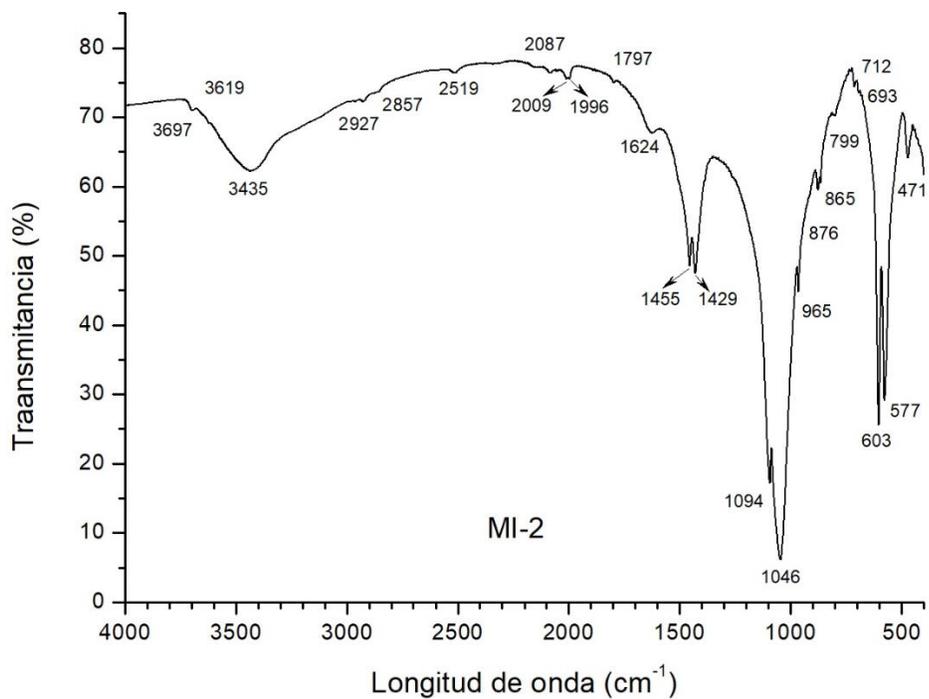
Capítulo 3. Resultados y discusiones.



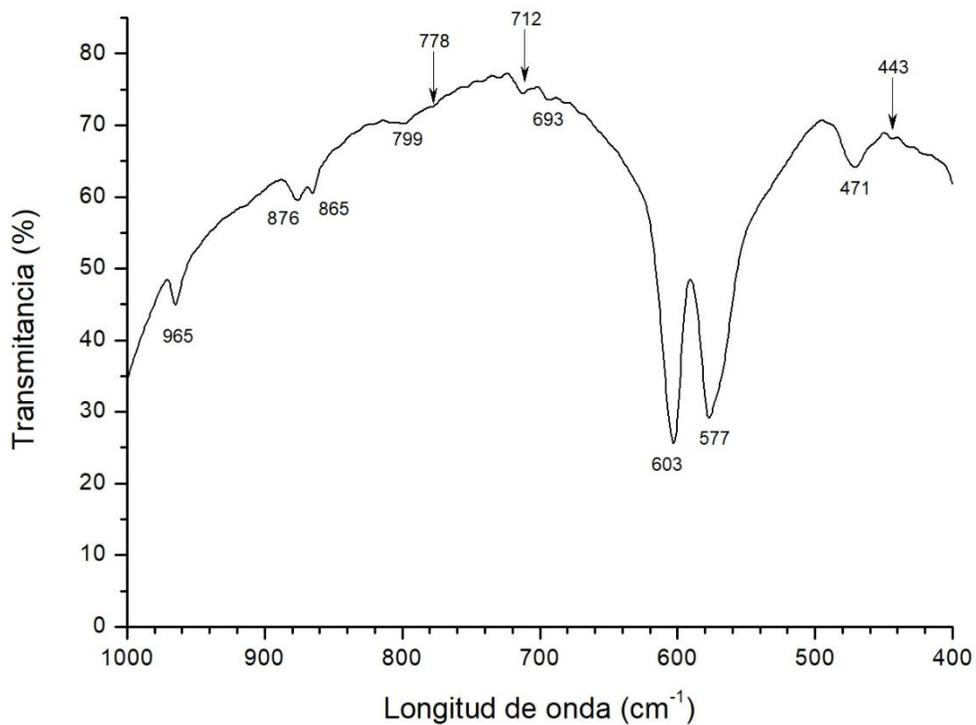
b) Espectro FTIR de MI-1, rango de 1000 – 400 cm⁻¹

Figura 25 Espectro FTIR para MI-1

Capítulo 3. Resultados y discusiones.



a) Espectro FTIR de MI-2, rango de 4000 – 400 cm⁻¹



b) Espectro FTIR de MI-2, rango de 1000 – 400 cm⁻¹

Figura 26 Espectro FTIR para MI-2

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

3.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 27 se muestra los difractogramas de las rocas fosfóricas y las especies mineralógicas detectadas por DRX se muestran en la tabla 17, en donde se nota que los minerales principales son fluorapatita, cuarzo y calcita.

Tabla 17 Especies mineralógicas detectadas en rocas fosfóricas por DRX

Mineral	PDF-02	Símbolo	Fórmula Química	Muestra				
				AQ-1	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2
Fluorapatita	34-0195	A	$\text{Ca}_8 \text{Mn}_2 (\text{PO}_4)_6 2\text{F}$	x	x	x		
Fluorapatita	77-1902	A	$\text{Ca}_{9.3} \text{Mn}_{0.7} (\text{PO}_4)_6 2\text{F}$				x	
Fluorapatita	71-0881	A	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{F}$					x
Cuarzo	78-1254	Q	SiO_2	x	x			
Cuarzo	85-0458	Q	SiO_2			x		
Cuarzo	83-2468	Q	SiO_2				x	
Cuarzo	85-0865	Q	SiO_2					x
Calcita	47-1743	C	Ca CO_3	x				
Calcita	86-2336	C	$(\text{Mg}_{0.129} \text{Ca}_{0.871}) \text{CO}_3$			x		
Calcita	72-1937	C	Ca CO_3					x

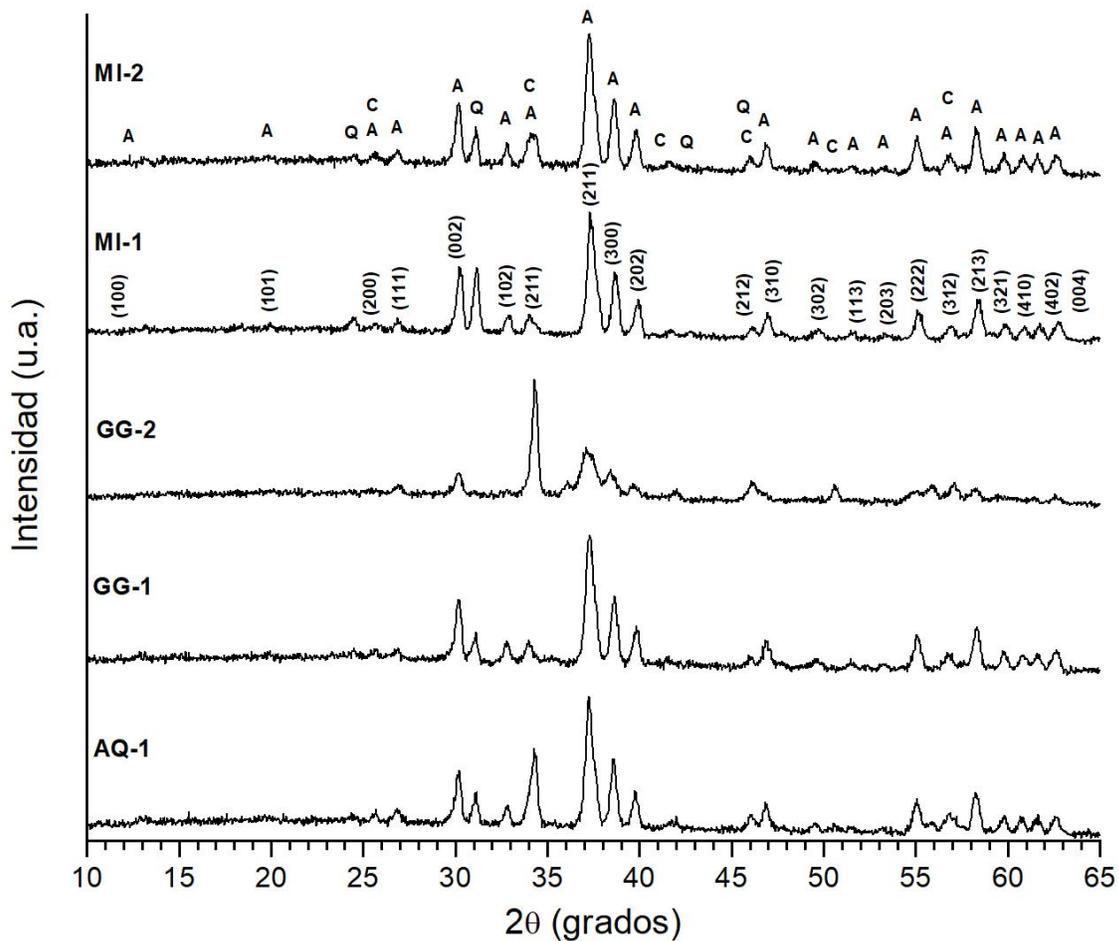


Figura 27 Difractogramas de rocas fosfóricas

3.5 Estabilidad térmica

El tratamiento térmico de las rocas fosfatadas es de gran ayuda para la identificación de especies mineralógicas que constituyen dicho material, en las fluorapatitas existe una conversión parcial a otros compuestos a una temperatura de 1000°C, y se destruye su estructura a 1644°C (Elliott, 1994), Minerales accesorios como la caolinita se destruye su estructura cristalina alrededor de los 550°C y la montmorillonita a 900°C (Capel Martínez, Linares González, & Fernando, 1983) y la calcita se destruye su red cristalina a los 750°C. En este caso, a la muestra GG-2 no se le realizó el presente

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

estudio ya que debido al alto contenido de Ca no es factible su uso para sustrato zeopónico, ya que el Ca no permite la disolución del P.

Los resultados obtenidos de la calcinación de la muestra AQ-1 se pueden observar en la figura 28, no se notan los picos principales de calcita debido a la destrucción de la estructura cristalina, sin embargo, no se observan las reflexiones del óxido de calcio (CaO) el cual es el producto de la descomposición térmica del CaCO_3 , por otro lado, se nota la disminución de las reflexiones principales de la apatita en los planos (002), (211), (300) y (202), se utilizó el pico de mayor intensidad ubicado en el plano (211) para comparar la diferencia de intensidades de la muestra antes y después de la calcinación, los resultados revelan que existe una disminución en la intensidad alrededor de 13.51%, esto implica una destrucción parcial de la estructura de la apatita, el resultado es la formación de una nueva fase de fosfato de calcio y aluminio con PDF-02 48-1192, es posible que dicha destrucción parcial de la apatita se deba a una gran sustitución de P por Fe, que debilitan la estructura cristalina, (Al_2O_3 2.93% y Fe_2O_3 .6955%)

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

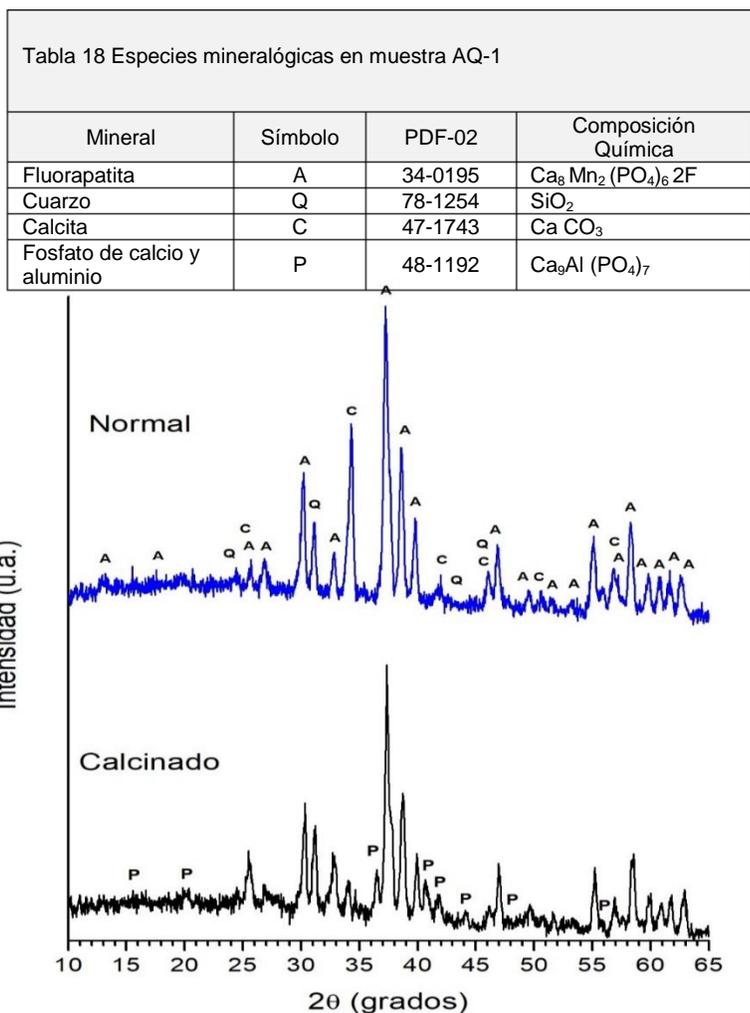


Figura 28 Difractogramas de muestra AQ-1 Normal Vs Calcinada a 1000°C

En la muestra GG-1 (ver figura 29) también se ven afectadas las reflexiones de la apatita en los planos antes mencionados, el plano (211) muestra una disminución en la intensidad del 15.99%, evidenciando la destrucción parcial de la estructura, con el incremento de temperatura se forman nuevos picos, los cuales corresponden a óxido de calcio con PDF-02 37-1497, además de otra fase identificada como fosfato de calcio y hierro con PDF-02 49-1223, la posible causa de la descomposición parcial de la apatita puede ser las mismas que la muestra anterior (Al_2O_3 5.18% y Fe_2O_3 1.97%)

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Tabla 19 Especies mineralógicas en muestra GG-1

Mineral	Símbolo	PDF-02	Composición Química
Fluorapatita	A	34-0195	$\text{Ca}_8\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_6\text{2F}$
Cuarzo	Q	78-1254	SiO_2
Óxido de Calcio	L	37-1497	CaO
Fosfato de calcio y hierro	P	49-1223	$\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_{14}$

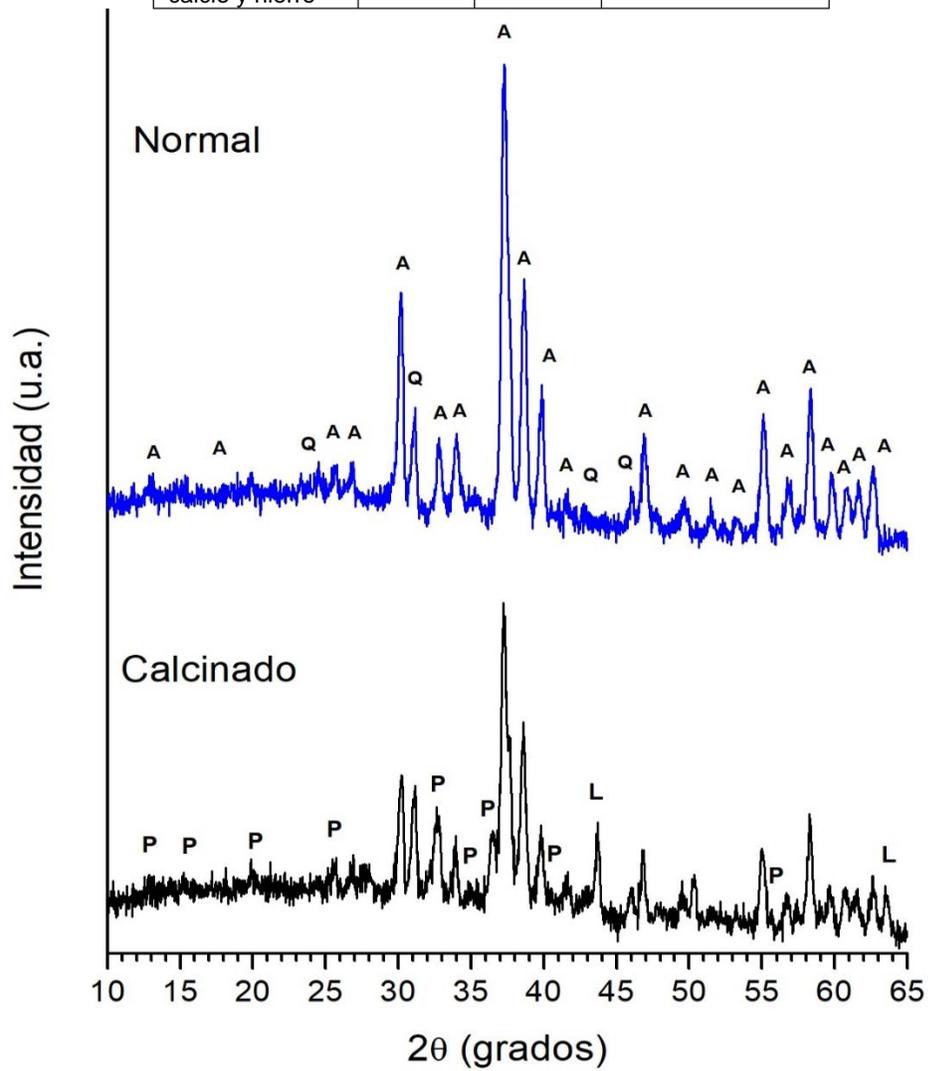


Figura 29 Difractogramas de muestra GG-1 Normal Vs Calcinada a 1000°C

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Para la muestra MI-1 (ver figura 30) las intensidades de la apatita se ve afectada al elevar la temperatura, ya que se refleja un aumento de 3.61% en la intensidad del plano (211), dicho incremento puede atribuirse al acomodo de los átomos en la estructura cristalina, también a la pérdida de CO₂ en dicha estructura haciendo una red cristalina homogénea, existe un pico a 36.49 2θ que pertenece a un compuesto fosfatado pero debido a la baja intensidad de las demás reflexiones no se puede identificar qué tipo es, únicamente se detecta la formación de la goethita con PDF-02 29-0713. Se observa una mayor estabilidad de la muestra con el incremento de la temperatura, tal vez se debe a que las sustituciones de los iones de la apatita se encuentran en menos proporción que las 2 muestras anteriores (Al₂O₃ 1.31% y Fe₂O₃ .683%) y el contenido de flúor es mayor.

Tabla 20 Especies mineralógicas en muestra MI-1

Mineral	Símbolo	PDF-02	Composición Química
Fluorapatita	A	77-1902	Ca _{9.3} Mn _{0.7} (PO ₄) ₆ 2F
Cuarzo	Q	85-0458	SiO ₂
Goethita	G	29-0713	Fe O (OH)

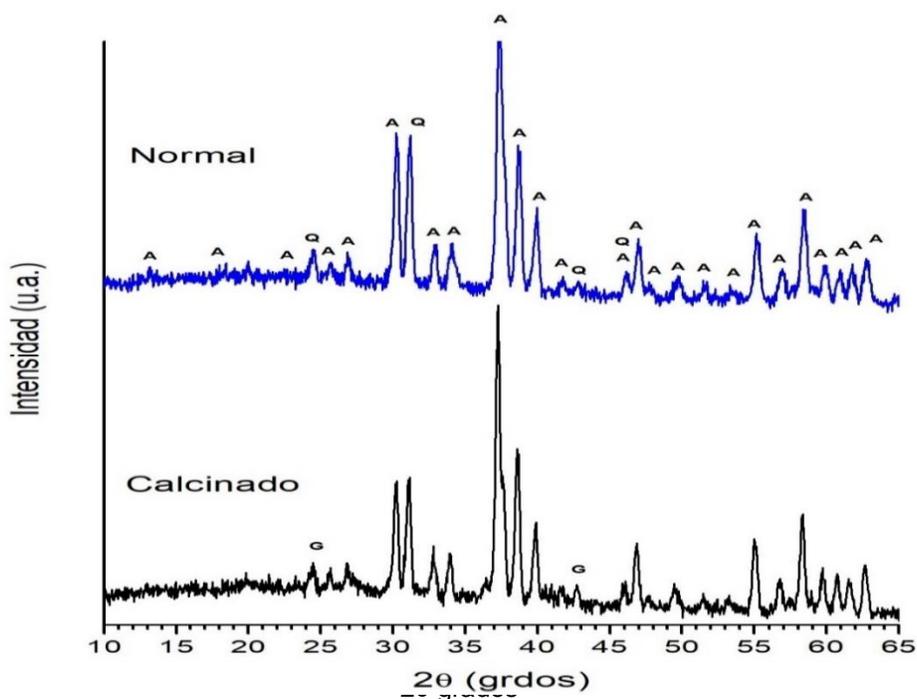


Figura 30 Difractogramas de muestra MI-1 Normal Vs Calcinada a 1000°C

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Por último, para la muestra MI-2 (ver figura 31) los comportamientos de las reflexiones también han sido afectadas en menor proporción, dicha muestra contiene calcita y esto se ve reflejado en la desaparición de las reflexiones de dicho mineral, la intensidad del plano (211) observa un incremento de 3.8%, las probables causas son las mismas para la muestra MI-1, por último, los nuevos picos formados son de óxido de calcio (CaO) con PDF-02 37-1497, esta muestra cuenta con 1.91% de Al_2O_3 y .568% de Fe_2O_3 .

Por lo anterior, podemos observar que la flourapatita es más estable si no tiene un alto grado de sustitución de sus iones, también se observó la destrucción de carbonato de calcio a dicha temperatura, la cantidad de caolinita en las muestras se encuentra en una proporción muy pequeña y esto no permite ser identificado por el difractograma.

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Tabla 21 Especies mineralógicas en muestra MI-2

Mineral	Símbolo	PDF-02	Composición Química
Fluorapatita	A	71-0881	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F
Cuarzo	Q	85-0865	SiO ₂
Calcita	C	72-1937	Ca CO ₃
Óxido de Calcio	L	37-1497	CaO

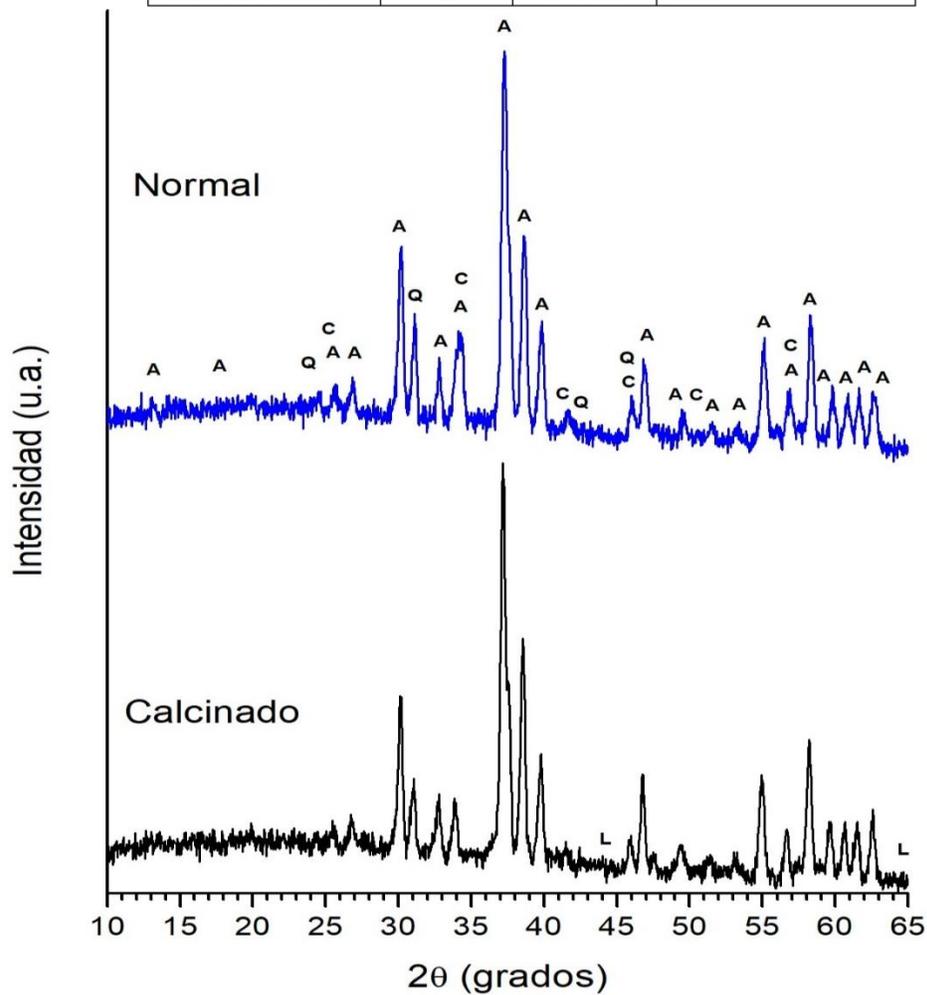


Figura 31 Difractogramas de muestra MI-2 Normal Vs Calcinada a 1000°C

3.6 Determinación de la reactividad de las rocas fosfóricas

Para evaluar la reactividad de las rocas se tomó la segunda extracción como medición ya que algunas muestras presentan minerales carbonatados que pueden afectar la disolución de la roca, el orden de la reactividad utilizando ácido cítrico como extracto es el siguiente (ver figura 32) GG-2>MI-2>GG-1>MI-1>AQ-1, usando ácido fórmico (ver figura 33) es GG-2>MI-2>AQ-1>MI-1>GG-1 y por último empleando citrato de amonio con pH neutro (ver figura 34) GG-2>MI-1>GG-1>AQ-1>MI-2.

En la tabla 22 se hace un compendio de la reactividad de las rocas fosfóricas utilizando diferentes extractos, se observa que las muestras AQ-1 y GG-1 tienen baja reactividad, las muestras MI-1 y MI-2 presentan reactividad media y únicamente la muestra GG-2 tiene una reactividad alta.

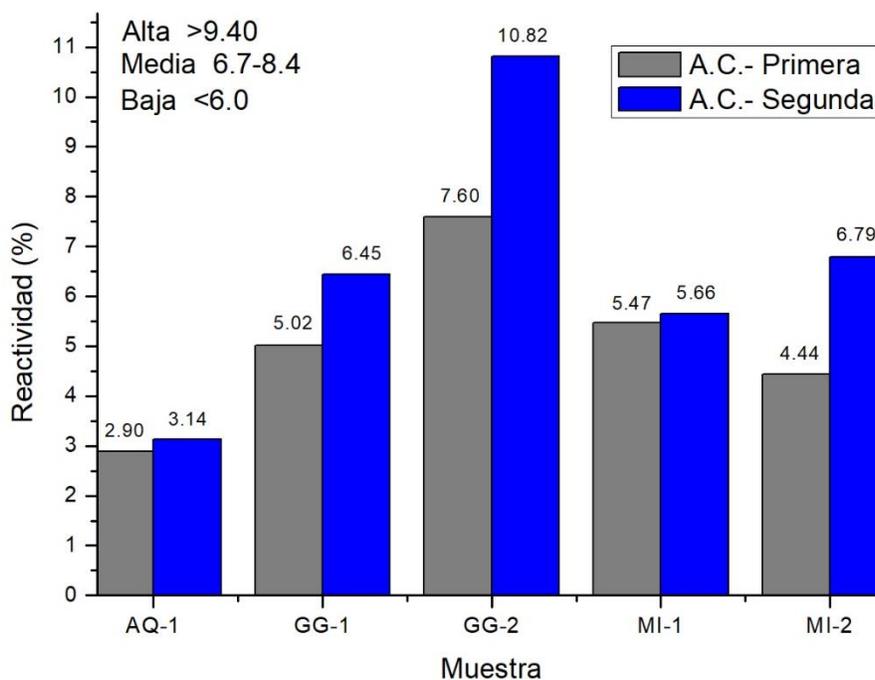


Figura 32 Gráfica de comportamiento de reactividad de rocas fosfóricas con ácido cítrico 2%

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

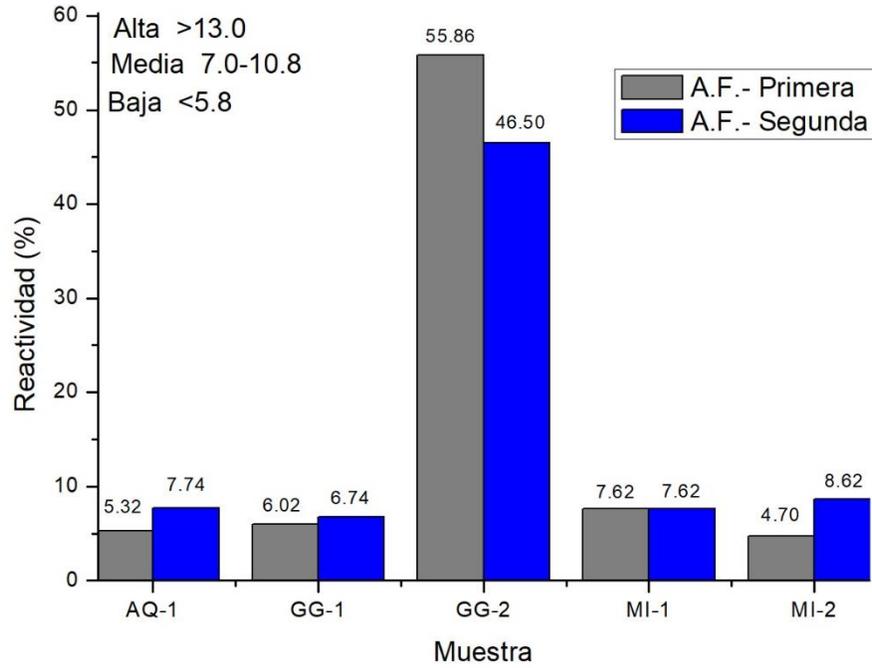


Figura 33 Gráfica de comportamiento de reactividad de rocas fosfóricas con ácido fórmico

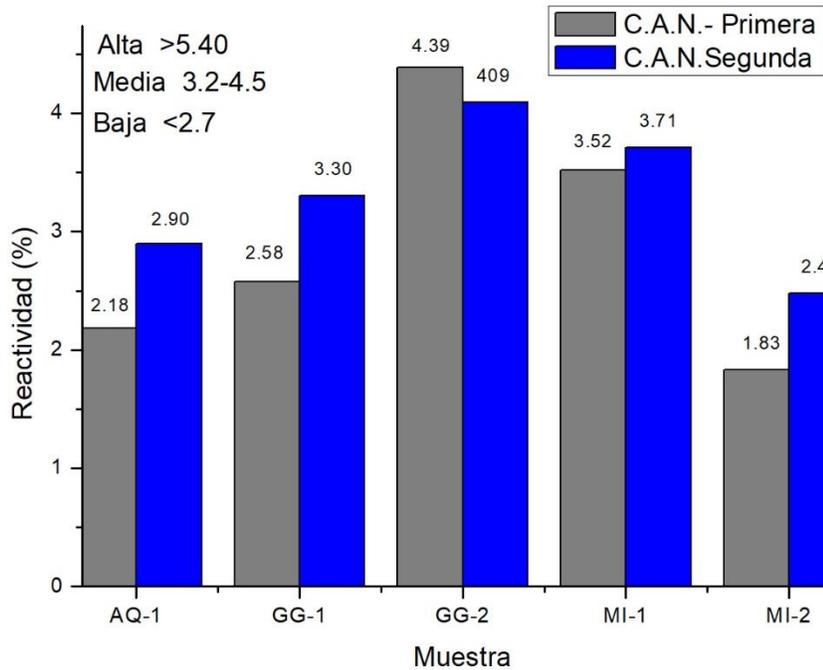


Figura 34 Gráfica de comportamiento de reactividad de rocas fosfóricas con citrato de amonio al 2%

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Tabla 22 Comportamiento de reactividad de las rocas fosfóricas

Reactividad	AQ-1			GG-1			GG-2			MI-1			MI-2		
	A.C.	A.F.	C.A.	A.C.	A.F.	C.A.	A.C.	A.F.	C.A.	A.C.	AF.	C.A.	A.C.	A.F.	C.A.
Alta							x	x							
Media		x				x			x		x	x	x	x	
Baja	x		x	x	x					x					x

Haciendo un resumen de las actividades realizadas a las rocas fosfóricas (ver tabla 23) el alto contenido de Fe y Al que tiene la muestra AQ-1 podría afectar su estabilidad térmica y reactividad al formar compuestos más complejos con dichos elementos.

La muestra GG-2 es la que tiene mayor reactividad con los diferentes extractos, el análisis FTIR muestra diferentes bandas asignadas a la sustitución del ion (F^{-2}) por iones (OH^{-}), al tener más iones (OH^{-}) el mineral es más reactivo.

Las muestras MI-1 y MI-2 revelan más contenido de francolita y con mayor cristalinidad, esto indica que dicho mineral presenta menos alteraciones, la sustitución del ion (PO_4^{-3}) por (CO_3^{-2}) es lo suficiente para tener una reactividad media.

Tabla 23 Resumen de la caracterización fisicoquímica de las rocas fosfóricas

Muestra	FRX (P ₂ O ₅ %)	UV-vis (P ₂ O ₅ %)	DRX	FTIR	MEB	Estabilidad térmica	Reactividad
AQ-1	28.5	25.74	Fluorapatita Cuarzo Calcita	Francolita, hidroxiapatita Cuarzo Calcita Caolinita	Partículas aglomeradas subredondeadas Tamaños <10 mm	-13.51%	Baja
GG-1	30.8	28.67	Fluorapatita Cuarzo	Francolita Cuarzo Caolinita		-25.48%	Baja
GG-2	22	17.98	Fluorapatita Cuarzo Calcita	Francolita Fluorhidroxiapatita Cuarzo Calcita Caolinita		N/A	Alta
MI-1	33.7	31.92	Fluorapatita Cuarzo	Francolita Cuarzo	Partículas aglomeradas subredondeadas y presencia de cristales Tamaños <10 mm	+3.61%	Media
MI-2	32.5	32.27	Fluorapatita Cuarzo Calcita	Francolita Cuarzo Calcita		+3.80%	Media

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

3.7 Determinación de reactividad con extractante

Los datos obtenidos de la disolución de roca fosfórica, se muestran a continuación en la tabla 24 y figura 35.

Tabla 24 Resultados de disolución de roca fosfórica con extractante

Tipo AQ-1	Razón	Tiempo			
		24	48	72	96
RF + agua	1:5	.24 ppm	.24 ppm	.21 ppm	.22 ppm
RF + Z. Natural		.32 ppm	.46 ppm	.51 ppm	.55 ppm
RF + Z. NH ₄		.88 ppm	1.196 ppm	1.6 ppm	2.28 ppm

Tipo GG-1	Razón	Tiempo			
		24	48	72	96
RF + agua	1:5	.20 ppm	.29 ppm	.27 ppm	.32 ppm
RF + Z. Natural		.36 ppm	.45 ppm	.51 ppm	.54 ppm
RF + Z. NH ₄		.79 ppm	.94 ppm	1.38 ppm	1.54 ppm

Tipo MI-1	Razón	Tiempo			
		24	48	72	96
RF + agua	1:5	.27 ppm	.24 ppm	.30 ppm	.28 ppm
RF + Z. Natural		.31 ppm	.44 ppm	.49 ppm	.58 ppm
RF + Z. NH ₄		.82 ppm	.91 ppm	1.10 ppm	1.39 ppm

Tipo MI-2	Razón	Tiempo			
		24	48	72	96
RF + agua	1:5	.26 ppm	.28 ppm	.34 ppm	.33 ppm
RF + Z. Natural		.29 ppm	.41 ppm	.45 ppm	.51 ppm
RF + Z. NH ₄		.40 ppm	.65 ppm	.89 ppm	1.35 ppm

Tipo GG-2	Razón	Tiempo			
		24	48	72	96
RF + agua	1:5	.26 ppm	.20 ppm	.12 ppm	.15 ppm
RF + Z. Natural		.31 ppm	.34 ppm	.33 ppm	.40 ppm
RF + Z. NH ₄		.43 ppm	.48 ppm	.60 ppm	.81 ppm

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

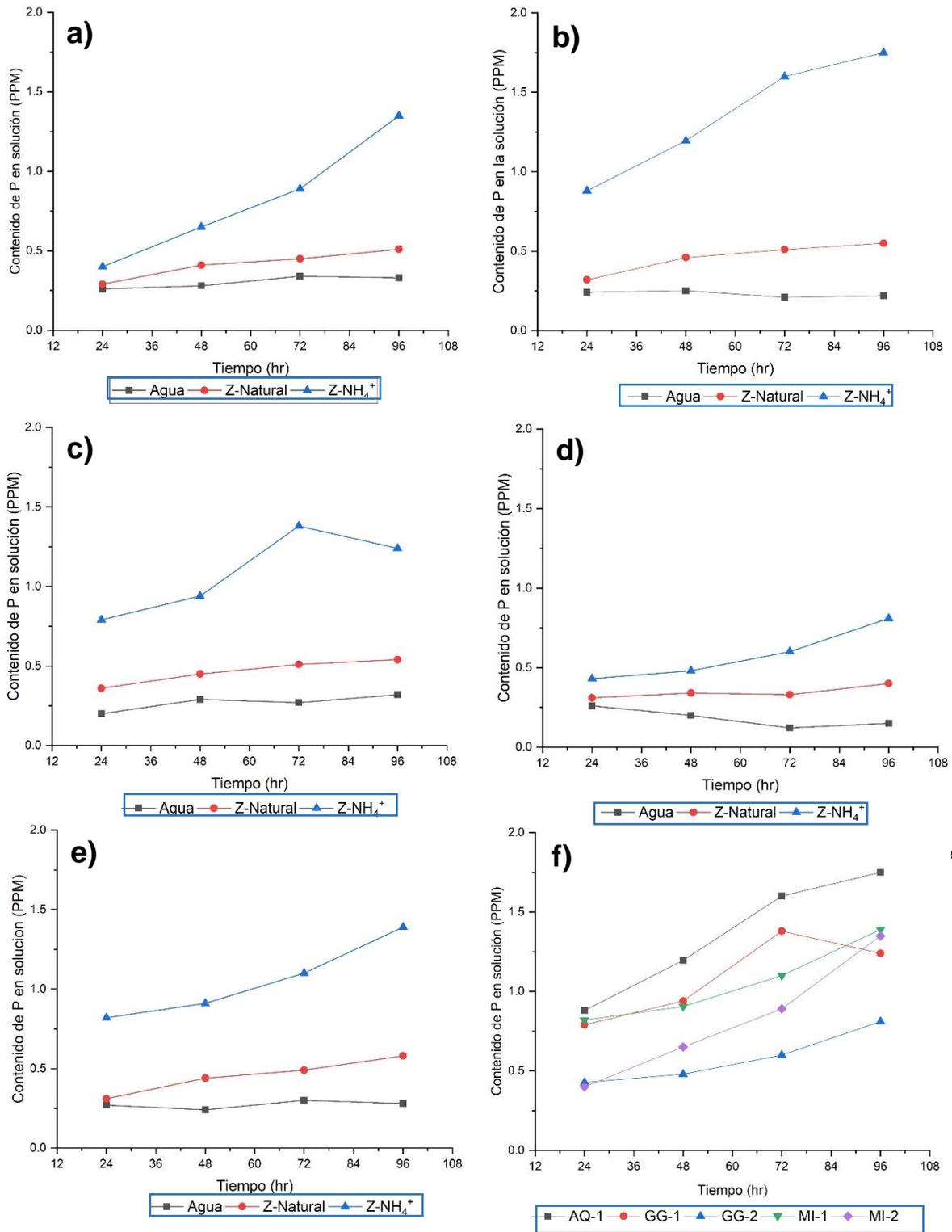


Figura 35 Gráficas de resultados de aumento de disolución de roca fosfórica

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Como se puede observar en la tabla 24, la disolución de la mezcla de roca fosfórica más agua indica que MI-2 es la más reactiva, sucesivamente GG-1<MI-1<AQ-1<GG-2, con un rango de 0.15 ppm a 0.33 ppm. Posteriormente, la mezcla de roca fosfórica más zeolita natural indica que MI-1 es la más reactiva, sucesivamente AQ-1< GG-1< MI-2< GG-2, con un rango de 0.40 ppm a 0.58 ppm. Por último, la mezcla de roca fosfórica más zeolita intercambiada indica que AQ-1 es la más reactiva, sucesivamente GG-1< MI-1< MI-2< GG-2, con un rango de 0.81 ppm a 2.28 ppm.

Tomando como base la investigación de (Allen, Hossner, Ming, & Henninger, 1993), (Eberl & D., 1986) y (Barbieri, T, Toschi, & L., 2013), se replicaron los experimentos que se muestran a continuación en la tabla 25:

Tabla 25 Autores de referencia para experimento de aumento de disolución de roca fosfórica

(Eberl & D., 1986)			
Roca fosfórica	Tiempo	Razón	Resultados
RF + agua	48 hrs	1:5	0.55 ppm
RF + Z. Natural			2.84 ppm
RF + Z. NH ₄			8.28 ppm
(Allen, Hossner, Ming, & Henninger, 1993)			
RF + Z. NH ₄ TN	96 hrs	1:5 10 ml H ₂ O	9.91 ppm
RF + H ₂ O TN			1.54 ppm
RF + Z. NH ₄ NC	96 hrs	1:5	11.77 ppm
RF + H ₂ O NC			.694 ppm
(Barbieri, T, Toschi, & L., 2013)			
Z. natural/ ceniza de animal 3:1	-----	3:1	1.62+.47 mg
Z. intercambiada /ceniza de animal 3:1			23.61+.03 mg

3.8 Discusiones finales

Mediante el análisis de todos los resultados obtenidos, se llegan las siguientes discusiones:

Tabla 26 Discusiones finales

Muestra	AQ-1	GG-1	GG-2	MI-1	MI-2
Reactividad	Baja	Baja	Alta	Media	Media
Contenido de calcita	Alto	Bajo	Alta	Baja	Media
Estabilidad térmica	Baja	Baja	-----	Alta	Alta
C/P por FRX (2.16*)	1.78	1.48	2.27	1.39	1.59
Disolución de roca fosfórica	Mayor	Mayor	Bajo	Media	Bajo

*Nota: La C/P de una flourapatita pura.

- a) La muestra AQ-1 tiene una disolución de roca fosfórica con zeolita-NH₄⁺ mayor, esto puede ser debido a que la muestra contiene otras fases derivado de la alteración de la apatita con contenido de aluminio y mejora la disolución de la roca fosfórica.
- b) La muestra GG-1 tiene una disolución de roca fosfórica con zeolita intercambiada mayor, el caso es similar a AQ-1.
- c) La muestra GG-2 tiene una disolución de roca fosfórica con zeolita intercambiada baja, debido al contenido de calcita que inhibe la disolución.
- d) La muestra MI-1 indica que la disolución de roca fosfórica con zeolita intercambiada es media, este se ve disminuido gracias a su estabilidad térmica alta, ya que es un compuesto tan estable que es difícil su disolución.
- e) La muestra MI-2 tiene una disolución de roca fosfórica con zeolita intercambiada baja, esto gracias a que es un compuesto muy estable.

Capítulo 3. Resultados y discusiones.

Comparando los datos obtenidos con (Eberl & D., 1986), la disolución de la muestra AQ-1 es baja, ya que el mencionado autor tiene una disolución en 48 horas de 8.28 ppm y la muestra AQ obtuvo una disolución de 1.196 ppm en el mismo rango de tiempo.

Comparando los datos obtenidos con (Allen, Hossner, Ming, & Henninger, 1993), la disolución de la muestra AQ-1 es baja, ya que el autor obtuvo una disolución de 9.91 ppm en 96 horas, y la muestra AQ obtuvo una disolución de 2.228 ppm.

Comparando los resultados obtenidos por (Mihajlovic, y otros, 2014), la disolución obtenida por la muestra denominada AQ-1 es mayor, con un valor de 1.60 ppm en una relación 1:5 fosforita/zeolita-NH₄⁺, la autora obtiene un resultado de la prueba de 0.53 ppm en un tiempo de 72 horas, tomando en cuenta que la roca fosfórica utilizada por la autora tiene un porcentaje de P₂O₅ menor a AQ-1.

Conclusiones

Conclusiones

1. Se colectaron 5 muestras de fosforita, identificadas como MI-1, MI-2, GG-1, GG-2 y AQ, las cuales contienen el material necesario para la presente investigación.
2. Se separaron mecánicamente las muestras, determinando que el 80% de las muestras AQ y GG-1 se encuentra distribuido entre las mallas 10 y 50, y las muestras MI-1, GG-2 y MI-2 se encuentra distribuido entre las mallas 10 (2 mm) y 30 (.595 mm).
3. Se caracterizaron 5 muestras de roca fosfórica, caracterización física de: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido en conjunto con Espectroscopia de Energía Dispersiva (MEB&EDS) y Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), químicas por Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis) y Fluorescencia de Rayos X (FRX), obteniendo los resultados que se muestran a continuación:
4. Mediante la caracterización física y química del material, se obtuvieron los siguientes resultados.
 - a. Las especies mineralógicas mayoritarias detectadas por difracción de rayos x (DRX) son: fluorapatita, cuarzo y calcita. se pueden observar las principales especies mineralógicas en las muestras, AQ-1, GG-2 y MI-2 cuentan con fluorapatita, cuarzo y calcita. GG-1 y MI-1 cuentan con fluorapatita y cuarzo.
 - b. La técnica de picnometría permitió obtener la densidad de las distintas muestras, tienen un rango de 2.2704 gr/cc a 2.69 gr/cc, la densidad tiene una variante ya que las muestras cuentan con diferentes porcentajes de especies mineralógicas

- c. Con Microscopia Electrónica de Barrido en conjunto con Espectroscopia de Energía Dispersiva (MEB&EDS), las 5 muestras contienen partículas menores a 10 nm y de forma redondeada o subredondeada. AQ-1, se obtuvo una morfología aglomerada. Para GG-1 la micrografía revela partículas aglomeradas y de forma subhedral de hábito prismático. La muestra GG-2 tiene una matriz de forma subhedral con hábito prismático. La muestra MI-1 contiene una morfología ehedral y de hábito prismático. Para la muestra MI-2, se tiene una morfología de cristales de forma ehedral y hábito tabular.
- d. Los grupos funcionales detectados por FTIR son: Las bandas de los grupos funcionales (PO_4^{3-}), (CO_3^{2-}) y (OH^-) que son típicas de las apatitas, además las bandas del grupo funcional del (Si-O), por otra parte también se detectó las bandas del grupo funcional (CO_3^{2-}) proveniente de la calcita, y por último se detectaron bandas de grupo funcional de la caolinita (Al-Al-O).
- e. Con la técnica de Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis), los resultados muestran que el contenido P en un rango de 7.8% a 14.7%, y un contenido de P_2O_5 que va de 17.98% a 32.27%. Comparando el resultado de UV-vis con FRX, podemos observar que la diferencia entre los resultados de los análisis entra dentro el rango de $\pm 5\%$ de error.
- f. Con la técnica de fluorescencia de rayos x (FRX) se obtuvo que el contenido de P_2O_5 que va desde 22.0% a 33.7%, el menor contenido se encuentra en la muestra GG-2 < AQ-1 < GG-1 < MI-2 < MI-1.

5. La estabilidad térmica de las apatitas depende del grado de sustitución de P-Al-Fe, esto indica que las muestras con menor contenido de Al y Fe son más estables como MI-1 y MI-2 en comparación de AQ-1 y GG-1.
6. Mediante el uso de ácidos orgánicos se obtuvo que la muestra AQ-1 y GG-1 tienen una reactividad baja, MI-1 y MI-2 tienen una reactividad media, y GG-2 cuenta con una reactividad alta.
7. Utilizando una relación 1:5 la disolución de la mezcla de roca fosfórica más agua indica que MI-2 con un rango de 0.15 ppm a 0.33 ppm. Posteriormente, la mezcla de roca fosfórica más zeolita natural indica que MI-1 es la más reactiva, con un rango de 0.40 ppm a 0.58 ppm. Por último, la mezcla de roca fosfórica más zeolita intercambiada indica que AQ-1 es la más reactiva, con un rango de 0.81 ppm a 2.28 ppm.

Como conclusión general de esta investigación, se determina que la roca fosfórica denominada AQ-1 mezclada en una proporción 1:5 con zeolita tipo clinoptilolita intercambiada con NH_4^+ es la que presenta mejores resultados de liberación de fósforo, proporcionando los nutrientes requeridos por una hortaliza pequeña como es la lechuga.

Como recomendación para el incremento de la disolución de la roca fosfórica se podrían hacer estudios sobre la utilización de bacterias micorrizas, calcinación de roca fosfórica o acidificarla.

Referencias

Bibliografía

(s.f.).

Allen, E., Hossner, L., Ming, D., & Henninger, D. (1993). *Solubility and cation exchange in phosphate rock and saturated clinoptilolite mixtures*. Soil Science Society of America Journal.

Asimov, I. (1974). *Asimov on Chemistry, Doubleday*. Garden City, New York : Anchor books .

Barbieri, I., T, L., Toschi, & L., E. P. (2013). Release of agronomical nutrient from zeolite substrate containing phosphatic waste. *Environ Sci Pollut Res*.

Brown, J. H. (1979). *Operations in mineral engineering*. Ontario, Canadá : International Academic Services.

Cabrera, N. R. (2007). *Fundamentos de química analítica básica*. Colombia : Universidad de Caldas, Ciencias Exactas y Naturales.

Capel Martínez, J., Linares González, J., & Fernando, H. (1983). La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuadernos de prehistoria y arqueología de la Universidad de Granada*, 479-490.

Casanova Olivo, E. (2008). *Demanda del fosfato inorgánico por especie animal y su proyección nacional al año 2012 y 2018*. Estado Aragua, Venezuela: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, Instituto de Edafología.

Chang, R. (2005). Química séptima edición. México, DF: McGRAW-HILL.

Chesworth, W., Van Straaten, P., Smith, P., & Sadura, S. (1987). Solubility of Apatite in Clay and Zeolite Bearing Systems: Application to Agriculture. *Applied Clay Science*, 291-297.

Chien, S., & Friesen, D. (1992). *Phosphate rock for direct application*. Estados Unidos de América, : Valley Authority.

Cordell, D. (2010). Doctoral thesis, the Story of Phosphorus: Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security, . Collaborative PhD between the

Institute for Sustainable Futures, University of Technology, Sydney (UTS) and Department of Water and Environmental Studies, Linköping University, Sweden. Linköping University Press,.

Cordell, D. (2010). *The story of phosphorus sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security*. Linköping: Linköping university.

Dery, P. &. (2007). <http://www.energybulletin.net>.

Díaz, G., F Sánchez Llerena, L., & G., V. (2009). *Empleo de zeolitas naturales en la fertilización del fréjol*. Quevedo, Ecuador: Ciencia y Tecnología.

Dinger, D. R. (2005). *Characterization techniques for ceramist*. United states: Morris Publishing.

Eberl, T.-M. L., & D., D. (1986). Controlled and renewable release of phosphorous in soils from mixtures of phosphate rock and NH₄-exchanged clinoptilolite. *Zeolites*, 129-132.

Elliott, J. (1994). *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Asterdam: Elsevier.

Emsley, J. (2000). *The 13th Element: The Sordid Tale of Murder, Fire, and Phosphorus*. New York: John Wiley & Sons.

Hammond, L., Chien, S., & Easterwood, G. (1986). *Agronomic effectiveness of Bayovar phosphate rock in soil with induced phosphorus retention*. Amsterdam: Soil Sci. Soc. Am. J.

Hubbert, M. (1949). Energy from fossil fuels. *American Association for the advancement of science*, 103-109.

Kolyagin, Y., & Karasev, O. (1999). *Root nutrition and the quality of*. Bulgaria: Sakharnaya Svekla .

Kumar, R. S., & Rajkumar, P. (2013). Characterization of minerals in air dust particules in the state of Tamilnadu, India through FTIR spectroscopy. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, Volume 13*, 22221-22248.

- Lehr, J. y. (1972). *A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application*. Estados Unidos de América: Tennessee Valley Authority.
- Lehr, J. y. (1972). *A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application*. Estados Unidos de América: Tennessee Valley Authority.
- Madejová, J., & Komadel, P. (2001). Basline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clays Minerals, Volume 49, Numer 5*, 420-432.
- Mihajlovic, M., Perisic, N., Pezo, L., Stojanovic, M., Milojkovic, J., Lopacic, Z., & Petrovic, M. (2014). Utilization of Phosphate Rock from Lisina for Direct Application: Release of Plant Nutrients in the Exchange-Fertilizer Mixtures. *Journal of agricultural and food chemistry*, 12-16.
- Murphy, J., & Riley, J. (1962). *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. Liverpool.
- Murphy, J., & Riley, J. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 31-36.
- Notholt, A., Sheldon, R., & Davidson, D. (1989). *Phosphate deposits of the world, Vol. 2*. Cambridge, Reino Unido, University Press Cambridge.: Official Journal of the European Communities.
- Orris, G. J., & Chernoff, C. (2004). *Review of world sedimentary phosphate deposits and occurrences*. M. Hale, Series Editor.
- Pan, Y., & Fleet, M. E. (2002). Composiciones de los minerales del grupo de apatita: mecanismos de sustitución y factores de control. En F. M. Pan Yuanming, *Composiciones de los minerales del grupo de apatita: mecanismos de sustitución y factores de control*. (págs. 13-50). Kohn MJ, Rakovan J, Hughes JM, editores.
- Prener, J. (1967). *The Growth and Crystallographic Properties of Calcium Fluor- and Chlorapatite Crystals*. New York: J Electrochem Soc.

- Prud'homme, M. (Febrero de 2010). Peak phosphorus: an issue to be addressed. Fertilizers and Agriculture, International Fertilizer Industry Association (IFA).
- Romualdo, F. J. (2014). *Análisis del sistema de explotación de la mina de fosforita "La negra" ubicada en Pacula, Hidalgo, propuesta de sistematización y control de las operaciones*. México: Tesis UNAM.
- Soca, M., & Villareal, J. (2015). *Influencia de zeolita y roca fosfórica sobre el desarrollo de los cultivos sorgo y papa*. Habana, Cuba: Científica agropecuaria.
- Soca, M., J. C., & Febles, J. (2004). *Efecto de la zeolita en la eficiencia de los fertilizantes químicos, fertilizantes y enmendas de origen mineral*. Panorama Minero.
- Tõnsuaadu, K., Agris Gross, K., Plüduma, L., & Veiderma, M. (2012). A review on the thermal stability of calcium apatites. *J Therm Anal Calorim*, 647-659.
- W. Pickering Harry, W. M. (2001). Zeolite/rock phosphate a novel slow release phosphorus fertiliser for potted plant production. *Scientia Horticulturae*, 333–343.
- Zapata, E. ., & Roy, N. (2007). *Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible*. Roma, Italia: FAO.
- Zapata, F. ., & Roy, R. (2007). *Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible*. Roma: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO.