



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## MONOGRAFIA DEL TUNGSTENO



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

### TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

ARTEMIO BLAS BLAS

1 9 8 8



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## I N D I C E

### I.- OBJETIVO

### II.- ANTECEDENTES

1. Historia
2. Propiedades Físicas
3. Propiedades Químicas
4. Propiedades Mecánicas

### III.- MINERALOGIA

### IV.- OCURRENCIA

1. Generalidades
2. Yacimientos
3. Distribución Geográfica
4. Reservas

### V.- PROCESOS

1. Métodos de Manufactura
2. Metalurgia
3. Métodos de Obtención
4. Toxicidad

### VI.- QUIMICA DEL TUNGSTENO

1. Métodos de Análisis
2. Compuestos del Tungsteno

### VII.- APLICACIONES

### VIII.- ASPECTO ECONOMICO

### IX.- CONCLUSIONES

### X.- BIBLIOGRAFIA

## I.- OBJETIVO.

El objetivo de este trabajo monográfico es el de motivar la investigación en el área de la Metalurgia, para seleccionar y modificar procesos extractivos que se adapten al tipo de yacimientos nacionales y de desarrollar nuevas aleaciones o compuestos del tungsteno; y así evitar la exportación de concentrados de minerales de tungsteno y favorecer la exportación de productos terminados. Ejem:

	Precio Mayo (1987) (53)
Conc. mineral Wolframita, min. 65% $WO_3$ .	dólares/tons. (aprox.) 39
Ferrotungsteno, 80-85% $WO_3$	5300
Polvo de W (95-99%)	20000

Para lograr este objetivo se realizó una investigación bibliográfica - exhaustiva sobre el tungsteno, desde 1977 a 1985.

## II.- ANTECEDENTES.

### 1. Historia.

El metal tungsteno, fué conocido años antes de que se generalizará su uso regular y en gran escala como elemento comercial. A partir de - - 1887 ha adquirido su empleo un desarrollo considerable en la industria manufacturera (9). El nombre del metal hace alusión principalmente a su elevado peso específico, carácter que tiene gran importancia en el procesamiento que se sigue para obtenerlo. Se le designa con el nombre de "lupi spuma" en referencias publicadas en los años 1856's aproximadamente y a este respecto es importante hacer notar que en determinados países el metal se conoce todavía con el nombre de "Wolfram" (1) La razón de este nombre singular se dice que es debido a que el metal generalmente se encuentra asociado con el estaño.

No fué sino hasta 1881, cuando un químico alemán llamado C.W. Scheele, descubrió y estableció fuera de toda duda la existencia del metal calcio y a la vez de un ácido desconocido a partir de un mineral que se conoce ahora con su nombre "Scheelita" (9). A este ácido desconocido lo llamo ácido tungstico. El mismo metalurgista descubrió igualmente que la Wolframita, a la cual llamo "tenn spat", era un tungstato de hierro y manganeso, el mismo Scheele, fué el -- primero que aislo el óxido tungstico, a partir del wolframato de -- calcio, que se presenta en la naturaleza (3). Transcurrieron casi cinco años para que lograra aislarlo el metal. Este trabajo lo llevaron a cabo los hermanos D'elhuyar, quienes obtuvieron en 1786 el óxido tungstico, a partir de las menas de wolframita, la cual es -- una mezcla de cristales de Hubnerita y de Ferberita y fueron los -- primeros que la redujeron a metal libre por medio del C. En 1788, R.E. Rasoe y en 1789, H.O. Duhamenl Monceanke, presiente la posibilidad de aplicar el tungsteno para producir aceros duros y en 1815 Hassenfradz por primera vez se lo añade al hierro. En 1848, comienza la fabricación industrial del tungsteno (2). R. Oxalund, obtiene wolframato sódico. Un kilogramo de tungsteno costaba entonces -- aproximadamente 1400 Marcos, a pesar de su precio elevado, se iniciaban los ensayos técnicos para alearlo con el hierro. Sin embargo, no fué sino hasta 1855, cuando R. Mushet descubrió el sensacional -- efecto que se produce al ligar al acero con el tungsteno. El fué en realidad quien produjo el primer acero auto-endurecido que se podía lograr con las propiedades cortantes de los aceros añadiéndoles W. Sin embargo, el tungsteno permaneció sólo como una curiosidad -- científica y metalúrgica, hasta fines del siglo XIX; pero de esta -- época en adelante, su importancia para la industria se desarrolló -- con más rapidez que la de cualquier otro metal, hasta que ocurrió -- el desarrollo análogo del Ca (9). En la exposición mundial de París en 1900, causaron sensación los aceros rápidos de casas alemanas y americanas, fabricados con Fe aleado con W. Los aceros al W, fueron inventados por Keller en el año de 1855 y los aceros de alta velocidad, fueron descubiertos por Taylor y White, a finales de los años 1890's. Debido a su alto punto de fusión y otras dificultades experimentales observadas, el metal puro.

No puede producirse fácilmente en esa época, sino hasta 1909. Aún cuando en "Coolidge" E.U. se lleva a cabo la fabricación del W dúctil, mediante la metalurgia de polvos y el metal es conocido por primera vez -- sin embargo, no tiene gran importancia este descubrimiento, debido a -- que aún no tiene aplicación en la fabricación de los filamentos de las lámparas incandescentes, en esa época. Debido a que se descubre casi -- paralelamente a ello el segundo mineral del W, la Wolframita. Se establecen dudas con respecto a la nomenclatura que debería tomar el elemento, sin embargo, se toman acuerdos uniformes (9).

El símbolo atómico del tungsteno indicado por W, (11), representa el -- nombre de Wolfram y este nombre ha sido utilizado en las demás lenguas, excepto en el Inglés. Este nombre también fué oficialmente adoptado -- por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC): consecuentemente, la enciclopedia de Kirk Othmer, (3), por ejemplo, asegura que el elemento bajo el nombre de Wolframio, es utilizado solamente en la tabla de las masas atómicas de 1969. Sin embargo, el nombre de -- tungsteno, recientemente ha sido más favorecido por los científicos de habla inglesa, por los metalurgistas y así mismo, por los ingenieros. -- En la tabla periódica de habla inglesa el símbolo es W y el nombre es -- tungsteno (13).

## 2. Propiedades Físicas (5).

### Propiedad.

Estructura Cristalina	BCC (cúbico de cara centrada)
Constante de red Cristalina a 298K	3.16524 Å.
Distancia Interatómica a 298K	2.741 Å.
Densidad a 298 K, g/cm <sup>3</sup> , determinado por rayos "X".	19.254 (0.697 lb/m <sup>3</sup> ).
por trabajo mecánico a 298 K, g/cm	18.70, cuando ha sido colado.
Punto de fusión, K	3695 ± 15, valor más reciente.
Punto de ebullición, K	6233.
Calor específico, Cp, (273-3300 K,) cal/mol-K	5.961 $\frac{(1-4805)}{T^2} + 4.001 \times 10^{-4} T + 1.016 \times 10^{-10} T^3$ .

$$\text{Entalpía, H-H. Cal/mol.} \quad 5.961 \frac{(T+4805)}{T^2} + 2.001 \times 10^{-4} T^2.$$

T 298

$$+2.538 \times 10^{-11} T^4 - 18924$$

Entropía a 298 K, cal/mol 7.806

Calor de fusión, Kcal/mol 10.99

Calor de sublimación a 298 K,  
Kcal/mol 205.497

Presión de vapor, 2600-3100

K, Pa.

$$\text{Log. P} = \frac{-45395}{T} + 12.87$$

Calor de vaporización, 1150.

cal/g

Dureza Brinell

250. Esta varía de acuerdo a su preparación y según el tratamiento térmico.

Su resistencia a la tracción es mayor cuanto más fino sea el hilo llegando a 42000 kg/cm<sup>2</sup>.

Sus propiedades características varían mucho con su pureza y el método de preparación y tratamiento. Su densidad es aproximadamente 70 % mayor que la del Pb; su resistencia a la tensión, está comprendida entre 322 y 427 Kg/mm<sup>2</sup>, más o menos diez veces la del Fe; su módulo de elasticidad, es de 26800 tons/cm<sup>2</sup>, dos veces mayor que la del acero; su dureza es de 4,5 a 8 en la escala de Mohs; de esto se deduce que se coloca entre los elementos más duros de los metales y tiene además, la más alta temperatura de recristalización por efecto de la tensión, entre todos los metales conocidos. Es extremadamente dúctil, aproximándose al Au, a este respecto, tiene la más baja presión de vapor y el punto de fusión más elevado entre todos los metales y solamente el C tiene mayor temperatura de fusión. En forma de polvo tiene pocos usos, pero cuando esta compacto es tenaz y puede laminarse en hojas muy delgadas. El metal puro se suelda con sigo mismo a la temperatura del rojo-amarrillento. Ni el agua ni el aire tiene acción sobre él a la temperatura --

ordinaria, pero si se eleva la temperatura, pronto se verifica la oxidación. Puede alearse con el Fe en todas proporciones (4).

El tungsteno, es un metal gris plateado, con número atómico 74 y con -- una masa atómica de 183,85 u.ma.; es uno de los elementos raros de la tabla periódica, pertenece al grupo VIB abajo del Cr y del Mo, presenta una buena resistencia a la corrosión, buena conductividad eléctrica y térmica y un bajo coeficiente de expansión a temperaturas entre 1650 y 3327 °C, presenta una alta resistencia a la tensión en relación a todos los metales, tiene cinco isótopos naturales, 6 estables y 15 isótopos - radiactivos.

Isótopos del tungsteno (5).

<u>Núm. de masa</u>	<u>Abundancia (%)</u>	<u>Tiempo de vida media</u>
173		16.5 min.
174		31.0 min.
175		34.0 min.
176		2.5 min.
177		132.0 min.
178		22 días.
179		38.0 min.
179		
180	0.135	6.0 min.
181		140 días.
182	22.64	
183	14.4	
183 m		5.3 seg.
184	30.6	
185		75 días.
185 m		1.6 min.
186	28.4	

El W es paramagnético, tiene un lustre blanco-níquel o grisáceo (4).

Compresibilidad a 68°F (20 °C)       $2.8 \times 10^{-7}$  mega-bar.  
 Temperatura de recristalización      1832 a 2192°F (1000 a 1200°C/hr).

Resistividad eléctrica (tira de alambre).

Temp. (°C)	Microhm-cm. <sup>2</sup>
27	5.65
327	13.07
627	21.35
927	30.26
1827	59.05

Resistencia a la corrosión.- Presenta buena resistencia al ataque de los ácidos y alcalis; sin embargo, es atacado sólo ligeramente por los ácidos concentrados y las alcalis en caliente, comienza a oxidarse cuando se encuentra al rojo (3000 °C) (4).

Resistencia eléctrica a 25 °C      6.2 microhm/cm<sup>2</sup>, para el tungsteno endurecido.

Por estirado      5.0 microhm/cm<sup>2</sup>, para el tungsteno recocido.

### 3. Propiedades Químicas.

Químicamente el tungsteno es un metal relativamente inerte. La distribución de electrones en las orbitas incompletas es  $5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$ , presenta la siguiente configuración electrónica:  $1s^2, 2s^2, 2p^6 3s^2, 3p^6 4s^2, 3d^{10} 4p^6 5s^2, 4d^{10} 5p^6 6s^2, 4f^{14} 5d^4$ . En su forma de Kernell, lo tenemos representado de la siguiente manera :  $(Xe_{54}) 6s^2 4f^{14} 5d^4$  (4).

De acuerdo con la gran variedad de compuestos que se han preparado, los estados de oxidación más estables de este elemento son los números positivos 2,3,4,5 y 6; este último (6+), es el de mayor importancia, aunque también puede existir en su estado de oxidación cero, en forma de metal

puro (5). Reacciona con una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico - concentrados; muy finamente pulverizado, se disuelve en el agua oxigenada (6). El mejor disolvente del W es el nitrito de potasio; fundido la reacción es casi explosiva e incandescente. Reacciona con todos -- los gases, exceptuando los nobles, rápidamente forma aleaciones con -- los metales ferrosos, con Molibdeno, Torio, Cromo, etc. (4). El wolframio o tungsteno, esta en el sexto grupo del sistema periódico, debajo del molibdeno, encima del Uranio y entre el Talio y el Renio, su -- comportamiento químico, está de acuerdo con esta posición. Su potencial electroquímico no se puede medir directamente, debido a que interfieren fenómenos de pasividad (3). El metal compacto es inatacable -- por el aire a la temperatura ambiente. Al rojo (3000 °C) se inicia la oxidación a 1500 °C absorbe hidrógeno; preparado por reducción en corriente de hidrógeno, retiene poco de este gas, por el contrario, cuando se obtiene por vía electrolítica, puede fijar un volumen de hidrógeno tres veces mayor que el suyo propio. El vapor de agua lo oxida -- aproximadamente a las mismas temperaturas que el oxígeno del aire -- (25 °C), a medida que la temperatura aumenta, es más fácil su oxidación y así, a partir de los 500 °C, el dióxido de carbono, tiene un efecto oxidante sobre él. A temperaturas de 2650 °C, el vapor de -- tungsteno, reduce la alumina, el fluor lo ataca a la temperatura ambiente y el cloro a partir de los 300 °C, evaporándose el metal y formando oxiclorigenato de tungsteno; es resistente a un buen número de productos químicos, dentro de un buen intervalo de temperaturas, el ataque mediante el agua regia es poco a temperatura ambiente. En disolución acuosa, es característica la formación de iones tungstato. Para la tecnología química del tungsteno, es importante el hecho de que los alcalis y las disoluciones acuosas de amoníaco, disuelven con facilidad el ácido tungstico, dando tungstatos que se pueden transformar en politungstatos, por ejemplo, el paratungstato de amonio (3).

Las soluciones y las sales fundidas de hidróxido de sodio o potasio y de amonio, lo atacan muy moderadamente, dentro de un amplio intervalo-

de temperaturas (300 a 1500 °C). El ataque es acelerado mediante la adición de un agente oxidante tal como el ferricianuro de potasio o como el agua oxigenada, es resistente al ataque de muchos metales fundidos. La temperatura máxima de estabilidad con varios metales se cita a continuación (11).

Metal :	Mg	Hg	Al	Zn	Na	Bi	Li
Temp.°C:	600	600	680	750	900	980	1620.

En contacto con varios refractarios, es estable al vacío como se muestra a continuación :

Refractario :	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	MgO	ThO <sub>2</sub>	ZnO <sub>2</sub>
Temp.°C:	1900	1500	2000	2200	1600

En atmósfera reductora, estas temperaturas son menores. Otra propiedad del tungsteno utilizada en la técnica es, que a 1400 °C puede formar carburos, químicamente muy resistentes y de extremada dureza. Los fluoruros son los halógenos gaseosos más reactivos que atacan al W en amplios intervalos de temperatura, los cloruros a 250 °C, mientras que los bromuros y los yoduros, requieren de mayores temperaturas. El W, es estable en el nitrógeno, arriba de los 2300 °C, con amoníaco y nitruros, desde los 700 °C, las reacciones con monóxido de carbono e hidrocarburos forman el carburo, a 900 °C.

#### 4. Propiedades Mecánicas (5).

Módulo de elasticidad	50 000 000 psi.
Módulo de rigidez	19 600 000 psi.
Radio de Polason's	0.284
Resistencia a la tensión, psi.	
Lingote sinterizado	18 000 a 20 000
Varilla corrugada	50 000 a 200 000
Alambre laminado	250 000 a 600 000

Ductilidad : Depende en cierta forma de la pureza, la elongación y la tensión a la temperatura ambiente, la cual varía en forma esencial desde cero para productos sinterizados, hasta de un 30 % para cristales simples (11).

Consolidación : Generalmente se lleva a cabo por metalurgia de polvos a través de la fusión en arco al vacío, o de la fusión mediante la --descarga de electrones, en la preparación de los lingotes.

Sinterizado : Mediante la aplicación de presión al polvo, de manera -- que este quede compactado, lo cual se logra mediante la utilización del hidrógeno o en vacío a 3600 y hasta 5400 °F (2000-3000 °C).

Trabajado metálico : Inicialmente forjado, rodado o corrugado a partir del material compactado y sinterizado, el cual tiene un acabado a una temperatura de 2900 hasta 3300 °F (1600-2000 °C). Por otra parte, el --trabajado tiene un acabado sucesivo a bajas temperaturas, cuando se -- tienen secciones muy pequeñas (11).

Relevado de esfuerzos, por recocido: este lo adquiere el metal a 1100 y hasta 1850 °F (600-1000 °C); dependiendo del tiempo, la pureza y --- del grado de trabajado en frío (5).

### III.- MINERALOGIA.

Hablando ahora de las fuentes de donde se extrae, diremos que el tungsteno se encuentra siempre en combinación, pero es un elemento relativamente raro, debido a que sólo se encuentra en pocos minerales. Por fortuna, sus minerales existen en abundancia, aunque sea en pocas localidades. Comúnmente asociado con el estaño (14). Es el metal más abundante del cual se tiene una concentración estimada en la corteza de --

restre de 1.5 - 5 ppm. Se encuentran presentes más de 20 minerales - de tungsteno, de los cuales solamente cuatro son los de mayor importancia comercial : La ferberita, que es un tungstato de Fe, la hubnerita que es un tungstato de manganeso, la wolframita, la cual es un tungstato de hierro y manganeso, con un contenido aproximado que va desde 20 a 80% de cada uno de los componentes puros y la scheelita, que es un tungstato de calcio (6).

Scheelita.- Es un tungstato que contiene en estado de pureza, aproximadamente 80.6 % de óxido tungstíco. En este mineral la impureza más común es el  $\text{MoO}_3$ , la cual es una impureza indeseable en la manufactura de las aleaciones de los aceros (5).

Los depósitos de Scheelita presentan cristales blanco-amarillento o rojizos, con elevada fluorescencia en radiaciones de onda corta; ocurren en cristales masivos y en forma de granos pequeños. Se encuentra con una dureza en la escala de Mohs de 4.5 a 5.0; los cristales son suaves y se cortan fácilmente con un cuchillo, la gravedad específica notablemente alta esta entre 5.6 y 6.1, facilita su separación mecánica y también es muy quebradiza. En este mineral, el ácido tungstíco, esta combinado con la cal. Además tiene importancia el tungstato de Pb, stozita y el de Cu, cuproscheelita (10).

Wolframita.- Este mineral, con proporciones variables de  $\text{WO}_3$  en sus diversas especies varían desde la ferberita, que contiene aproximadamente 76.3 % de  $\text{WO}_3$ , hasta la hubnerita, también relativamente puro, con un contenido aproximado de 76.6 % de  $\text{WO}_3$ . Las cuales se conocen comúnmente como menas negras. Estos ocurren como cristales muy bien definidos, como menas irregulares de hojas cristalinas (10).

El nombre genérico de wolframita, se usa para ambos tipos ya sea que - el Fe o el Mn sea el elemento predominante (4).

La wolframita, es de tipo granular o cristalina y siempre de color pardo negruzco u obscuro. La ferberita, es de un color negro brillante y la hubnerita de color café. La wolframita es medianamente blanda y puede ser rayada con navaja, es muy quebradiza y se rompe con facilidad por las caras de crucero, produciendo láminas delgadas lustrosas. Presenta una dureza en la escala de Mohs entre 5.0 - 5.5, también son débilmente magnéticos. Su peso específico es de 7 a 7.5, semejante al de la galena y mayor que el de la casiterita, con los cuales está comunmente asociado en la naturaleza. Practicamente todos los minerales de tungsteno que se producen fuera de los Estados Unidos, son de wolframita (10).

Ocre de tungsteno.- Este mineral y su forma hidratada, tungstita y ferro tungstita, los cuales son tungstatos de Fe hidratado de color amarillo - canario, formados por oxidación y se encuentran generalmente como inclusiones de depósitos de scheelita o de wolframita (11).

La powelita, la cuproscheelita y otros tungstatos de cobre y Pb, son las formas restantes en que se encuentra ocasionalmente al tungsteno. Los depósitos se encuentran asociados con rocas metamórficas y rocas ígneas de tipo graníticas en todo el mundo (6).

Grupo de la wolframita (11).

---

Ferberita	$FeWO_4$	monoclínico
Wolframita	$(Fe, Mn) WO_4$	monoclínico
Scheelita	$CaWO_4$	tetragonal
Wulfenita	$PbMoO_4$	tetragonal

---

Los tres minerales de tungsteno de este grupo: ferberita, wolframita y hubnerita, tienen brillos submetálicos a grasos o resinosos y son pesa -

dos, sus pesos específicos oscilan entre 6.7 a 7.5. Químicamente forman series isomorfas entre ferberita y hubnerita, como productos extremos. La wolframita tiene una composición intermedia. Estos minerales se agrupan juntos y se llaman "minerales negros", contienen columbio, tántalo y calcio. Otra fuente importante de tungsteno, es la scheelita aunque no pertenece a este grupo (10).

**Ferberita.**- Monoclínico, clase prismática. Cristales normalmente tabulares y en agregados cristados, también en masas compactas y granulares. Exfoliación perfecta clinopinacoide. Fractura desigual. Dureza de Mohs 5. Peso específico 7.5. Color y raya pardo a negro, opaco.

$FeWO_4$  : FeO 23.7%,  $WO_3$  76.3%. Normalmente contiene manganeso y se transforma en wolframita, aparece junto con el cuarzo, hematita, limonita, molibdenita, pirita, scheelita, wolframita y silvanita.

**Wolframita.**- Monoclínico, clase prismática. Cristales tabulares gruesos o columnares cortos, con frecuencia bastante grandes, en masas hojosas, curvadas, laminares o granulares. Perfecta exfoliación clinopinacoidea. Fractura desigual. Dureza Mohs 5 a 5.5. Peso específico 7.1 a 7.5. Color gris oscuro a pardo rojizo, negro parduzco o negro hierro. La raya varía de rojo pardo oscuro, en las variedades que contengan Mn, a negra para aquellas variedades que contengan mucho Fe. Brillo grasoso, submetálico, opaco, a veces ligeramente magnético. La wolframita, es un paso intermedio entre la ferberita y la hubnerita, con una composición de no más de un 20 % de uno de sus componentes y no más de un 80 % del otro. Aparece como pseudomorfo de la scheelita.

Se encuentra con cuarzo, mica de Li, fluorita, casiterita, apatita, scheelita, molibdenita, hubnerita, ferberita, galeana y blenda (14).

**Hubnerita.**- Monoclínica, clase prismática. Cristales fibrosos largos, en forma de hojas sin buenas terminaciones. También en masas compactas, laminares o hendibles. Exfoliación clinopinacoidea. Dureza Mohs 5 a 5.5. Peso específico 6.7 a 7.3. Color parduzco, rojo, negro pardo, amarillo pálido

do, o casi negro; a la luz transmitida tiene un color rubí pálido, tirando a amarillo. Brillo submetálico a resinoso, translúcido a opaco. Raya amarilla a amarilla parda :

$MnWO_4$  :  $MnO$  23.4 % y  $WO_3$  76.6 %. Normalmente contiene Fe y se transforma en wolframita. Aparece en filones de cuarzo con la wolframita, fluorita, pirita, scheelita, galena, tetrahedrita y muscovita (10).

Scheelita.- Tetragonal, clase bipiramidal tetragonal. Cristales generalmente pequeños y piramidales, raramente tabulares; a veces con formas de tercer orden, con más frecuencia aparece como cortezas sobre cuarzo o en masas reniformes, diseminadas o granulares. Exfoliación piramidal característica. Fractura concoidea o desigual. Dureza Mohs 4.5 a 5. Peso específico 5.9 a 6.1. Blanco, amarillo, pardo, verde o rojizo. Brillo adamantino a graso. Raya blanca, transparente a opaco. Normalmente contiene Mo. Aparece como pseudomorfo de la wolframita. Normalmente fluorescente, termoluminiscente. Se encuentra con cuarzo, casiterita, fluorita, topacio, molibdenita, wolframita y apatito. Importante fuente de tungsteno y sus compuestos (10).

Wulfenita.- Tetragonal, clase piramidal tetragonal. En cristales cuadrados tabulares delgados, también piramidales o columnares cortos; dureza - Mohs 3. Peso específico 6.3 a 7. Brillo adamantino a resinoso; diversos tonos de amarillo, rojo o verde; también gris o blanco. Raya blanca amarillenta, transparente a translúcido (4).

$PbMoO_4$  :  $PbO$  60.8 %;  $MoO_3$  39.2 %: A veces contiene W, Cn, V o Cr. Aparece como pseudomorfo de la galena.

Es un mineral secundario, siendo el resultado de la descomposición de minerales de Pb, normalmente está asociado con la galena, piromorfita y la vanadita (11).

#### IV.- OCURRENCIA.

##### 1. Generalidades.

El tungsteno, es el 54avo. elemento en orden de abundancia en la corteza terrestre, se estima que esta abundancia tiene una variación de composición estimada entre 1.55 ppm hasta 5 ppm. Esta concentración varía desde 0.0001 ppm en agua de mar; 0.001- 0.07 ppm en materiales biológicos y hasta casi 1-1.8 ppm en rocas y minerales. De todas las rocas ígneas -- las granitos contienen la mayor concentración promedio aproximándose a 1.55 ppm, las rocas sedimentarias, tienen un contenido 1 a 2 ppm. Sin embargo, al igual que las rocas metamórficas son las sedimentarias las que se consideran las fuentes de el tungsteno (10).

Los minerales de tungsteno suelen encontrarse en combinación con otros -- óxidos metálicos, entre los más comunes tenemos al Bi, Sn, Pb, Mo, Cu, - Zn, Sb, Nb, Ta, Ti y algunas veces asociado con pequeñas cantidades de -- metales nobles y muchos otros metales y en algunas ocasiones también con la pirita, en forma de diferentes compuestos. Suelen de igual forma en -- contrarse sus minerales con formaciones pneumatolíticas en el granito y - sus gangas que suelen ser pegmatíticas (20).

En la formación de los depósitos de las menas de W las soluciones hidro - termales juegan un papel crítico importante, es conveniente concentrar -- el W en el fluido residual de magmas cristalizados como el ión tungstato ácido tungstico o como tungstato de sodio y puede ser precipitado en zonas de contacto rocoso, generalmente en forma de wolframita o de scheelita.

##### 2.- Yacimientos.

Estos yacimientos constituyen provincias evidentes de menas scheeliticas de skarn. Esto es en las rocas calcáreas de silicato formadas metasomáticamente en la zona de contacto de los cuerpos intrusivos entre rocas - carbonatadas y, en menor grado entre rocas de silicato. En los casos --

cuando en ellas se concentra una materia prima mineral valiosa, se forman yacimientos minerales de skarn, los cuales también suelen llamarse yacimientos de contacto.

Las formas de los yacimientos de skarn, por lo común, es bastante compleja y variada. Según el grado de complicación de la morfología, entre ellos se destacan los yacimientos :

- 1).- Estratificados y semejantes a éstos
- 2).- Lenticulares
- 3).- Stocks
- 4).- Chimeneas
- 5).- Filonianos y semejantes a éstos,
- 6).- Bolsas,
- 7).- Cuerpos complejos ramificados.

Las acumulaciones de skarn en forma de bolsas tienen pequeñas dimensiones, a veces sólo alcanzan varios metros de diámetro. Entre los cuerpos de skarn filonianos, en forma de stocks y chimeneas, se conocen depósitos más grandes los cuales se extienden a centenares de metros; a veces incluso a 1000-1500 m. Los más grandes son los cuerpos de skarn estratificados y semejantes a ellos, que se extienden a 2000-2500 m. teniendo una potencia de hasta 200 m.

Ateniéndose a la composición de las rocas iniciales, a base de las cuales se forma el skarn, se distinguen 3 tipos de éste; calcáreo magnésico y de silicato, que difieren en cuanto a los detalles de su composición mineral.

El skarn calcáreo se forma al sustituirse las calizas. Es la variedad más difundida de skarn. Entre los principales minerales formadores de

skarn de este tipo figuran: el granate. A veces adquiere un desarrollo considerable la vesuvianita, la wollastonita, la escapolita, los anfíboles, la epidota, la magnetita, los carbonatos y el cuarzo.

El skarn magnesiano se forma al sustituirse las dolomitas o culizas dolomitizadas. Se encuentra con menos frecuencia que el skarn calcáreo. Los minerales tipomorfos de este skarn son: el diópsido, la forsterita, la espinela, la flogopita, la humita, la serpentina, la parisita, la ludwigita, la magnetita, la dolomita, la calcita; la scheelita y otros.

El skarn de silicato se forma en las rocas constituidas por silicato.

Los tamaños de los granos minerales integrantes del skarn suelen mantenerse dentro de los límites desde partes de milímetro hasta 1-2 cm; a veces algunos cristales, principalmente de piroxeno, alcanzan 10-15 e incluso 30-50 cm. Entre las texturas de skarn las más difundidas son la maciza, la jaspeada, la bandeada y la drúsica.

No son muchas tales provincias. Las más grandes entre ellas es la provincia de Asia Central en la Unión Soviética. Además, tales yacimientos fueron revelados en Sikhota Alin en el lejano Oriente, en Yakusia, Yakucia y los Urales del sur.

En otros países pueden señalarse los yacimientos relativamente pequeños del Distrito Bishop en California (EE. UU.), así como los yacimientos en China, El Brasil del Nordeste, Bolivia, Birma, el Japón e Indonesia.

El skarn scheelitífero, por lo común, está asociado a los contactos de las rocas granitoides, de basicidad elevada, determinada por la asimilación de las rocas carbonatadas (granodioritas, monzonitas y adamellititas) atrevezadas por dicho skarn. Las rocas encajantes son, por lo común, --

las calizas, aunque también se conocen grandes yacimientos de endo-skarn. Para los yacimientos scheelíticos es característica la composición granate-piroxénica del skarn, con la falta o una cantidad insignificante de magnetita y hematita.

El W está combinado en forma de scheelita a la cual rara vez se agrega wolframita en cantidades muy pequeñas. A veces el skarn es afectado por la mineralización más tardía de sulfuros (54).

Existen yacimientos de considerable importancia económica de wolframita y de scheelita en China, Corea, Birmania, Francia, Portugal, Estados Unidos, Japón, Indonesia, Checoslovaquia, Rumania, España, Australia, India, Colonias Holandesas, América del sur, con importantes minas en las Argentina, Chile y sur del Brasil y últimamente en los yacimientos de China, Bolivia, Perú y México, de minerales de scheelita y en pequeñas cantidades de wolframita (4).

Los principales yacimientos son los siguientes (55) :

<u>LOCALIDAD</u>	<u>ESTADO</u>	<u>TIPO DE YACIMIENTO</u>	<u>DIMENSION DEL DEPOSITO (APROX.)</u>
EL GUAYABO	SINALOA	VETAS Y ZONAS DE CIZALLAMIENTO	PEQUEÑO
EL RODEO W	DURANGO	VETAS Y ZONAS DE CIZALLAMIENTO	PEQUEÑO
SAN JOSE DEL DESIERTO	DURANGO	SKARN O GREISEN (DE CONTACTO)	MEDIANO
LOS FRAILES W	CHIHUAHUA	DEPOSITOS EN SKARN O GREISEN (DE CONTACTO)	MEDIANO
MORELOS W	CHIHUAHUA	DEPOSITOS EN SKARN O GREISEN (DE CONTACTO)	PEQUEÑO
LOS ALAMOS W	SONORA	DEPOSITOS PEGMATITICOS	PEQUEÑO
EL TRUENO W	SONORA	DEPOSITOS DE PLACERES	MEDIANO
TECORIAPA W	SONORA	VETAS Y ZONAS DE CIZALLAMIENTO	MEDIANO
URES W	SONORA	VETAS Y ZONAS DE CIZALLAMIENTO	PEQUEÑO
BAVIACORA W	SONORA	VETAS Y ZONAS DE CIZALLAMIENTO	MEDIANO
PIEDRAS NEGRAS W	SONORA	DEPOSITOS EN SKARN O GREISEN (DE CONTACTO)	PEQUEÑO
LOS GAVILANES W	BAJA CALIFORNIA NORTE	DEPOSITOS EN SKARN O GREISEN (DE CONTACTO)	PEQUEÑOS
LA OLIVA W	BAJA CALIFORNIA NORTE	DEPOSITOS EN SKARN O GREISEN (DE CONTACTO)	PEQUEÑO
EL FENOMENO W	BAJA CALIFORNIA NORTE	DEPOSITOS EN SKARN O GREISEN (DE CONTACTO)	PEQUEÑO

En Europa, se encuentra igualmente una serie de yacimientos de minerales de tungsteno, particularmente en España donde la provincia de la Coruña ha alcanzado las cifras más elevadas de producción y en Portugal, donde se han descubierto los importantes yacimientos de Pinhel. También Inglaterra, Francia, Australia y Alemania.

En los Estados Unidos, las minas más importantes se encuentran localizadas en el estado de Colorado (13).

En general, la explotación de los minerales de tungsteno en cada país está sometido a fuentes oscilantes, según su situación política y económica, lo mismo puede decirse de sus precios.

Actualmente, se explotan los yacimientos en los Estados Unidos, Perú, Bolivia, Brasil, Argentina, China, Oceanía, África del Sur (11).

### 3. Distribución geográfica.

El líder mundial en la historia en cuanto a producción es Mainland, China; con el depósito de tungsteno más importante que se encuentra en la región Nanling, incluyendo la provincia de Jiangxi; solamente la scheelita ha llegado a tener gran importancia en la provincia de Hunan, también existen depósitos que se encuentran en el suroeste de China, particularmente en la provincia de Guangdong y Guangxi (4). Existen excelentes depósitos que se encuentran más al sur de China, especialmente a lo largo de la falla del sistema Tieshan y al norte de la falla del sistema Chilianshan. Otros líderes productores asiáticos, son la República de Corea, es una gran productora de el tungsteno, la cual en el futuro puede llegar a ser una gran productora mundial (20).

La mena de scheelita de la mina Sangdong, forma una parte principal con una relación pequeña de wolframita en venas de cuarzo. Existen otros --

depósitos de tungsteno al sur de Corea que se encuentran en la parte oriental del país, colindando con la mina Sangdong más hacia el norte. El tungsteno de Corea puede ser producido con scheelita sintética y paratungstato de amonio (APT). El norte de Corea es también una industria importante de W, la mayor parte de la producción puede ser exportada hacia Europa occidental y Rusia. Principalmente con depósitos que son localizados al este, cercano al Ham-nung (10).

La mayor parte de la producción se obtiene de las minas tailandesas en el área de Doi-mok, que se encuentra en el norte y Khoosoon en Nokhon-Si, - - Thammarat en el sur. La mayor parte de los depósitos se encuentra en forma de wolframita, en combinación con la casiterita, los cuales forman una región de granito a lo largo del país, al occidente de Tailandia. En norte de América, tanto los Estados Unidos y Canadá son los productores de mayor importancia. En los Estados Unidos, se encuentran cuatro grandes minas; dos de California, una en Colorado y una en Nevada, las cuales suministran más del 97% de las reservas de materias primas domésticas desde -- 1979 (4).

En la provincia de Kiang-Si, el mineral se encuentra a lo largo de la orilla suroeste y sur del Hunan, generalmente asociado con Sn, Bi, en forma de óxidos. En este distrito, se producen de 300 a 350 toneladas mensuales de mineral, se embarcan en el puerto de Kiu-Kiang, en el Yang-Tse-Kiang, - generalmente, con destino a Shanghai (20).

El segundo centro de producción Chino esta en la provincia de Kwang-Tang, cerca de Yujilin, con una producción mensual de unas 200 toneladas de mineral, el cual se envía generalmente hacia Hong-Kong (4).

La scheelita es la mena más importante de los Estados Unidos, casi todos los depósitos son localizados al occidente del estado. Sin embargo, el W de la wolframita, es un subproducto de la producción del Mo. Cuatro plan -

tas procesan concentrado para paratungstato de amonio, para su uso como una costumbre bñica en California, Ohio, Pensilvania y Nueva York-E.U. (20).

En Canadñ, la mina "el rfo ancho" de scheelita de la Canadñ Tungstan - Mining Co., Transbaykal. El principal productor de concentrado es el Tryny-Aux, como un complejo de Mo y W, en el norte del cáucaso (11). Cuando el W se obtiene en forma de mena de las minas o por método superficial a cielo abierto. Tanto las menas de scheelita como las de wolframita, son minadas en Rusia, generalmente conocidas como menas soviéticas, las cuales se encuentran en contacto con menas de cuarzo (3) Los depósitos de wolframita, son localizados en los territorios de - Kozakhatan, el Maritime, en la región de Nevosibirsk, la ribera de la cuenca Aurmur. Los depósitos de scheelita, tipo cuarzo, se encuentran localizados sobre lo ancho de las áreas, cuando los depósitos son localizados en depósitos auríferos. Los depósitos tipo scheelita silicato, son muy bién desarrollados en la parte central de Rusia (20).

Portugal, es la parte de Europa occidental que tiene los depósitos de W más importantes de wolframita, la cual se encuentra en venas de cuarzo, estos depósitos se encuentran en la sección noroeste del país. La mina "Panasqueira", propiedad de Beralta, contiene Sn y W, provee aproximadamente el 80% del rendimiento total doméstico, se localiza al pie de la colina de la estrella de la Shwada, en la parte baja de la sección noroeste del país (4).

Bolivia, puede ser por muchos años el mejor productor de W, parte de su producción, la obtienen como subproducto de sus minas de las cuales también se produce Sn y W. Los depósitos tienden a formarse en venas de cuarzo, en la cual el mineral predominante es la wolframita; sin embargo, algunas veces se presenta la scheelita. Ambas presentan características geológicas similares y la forma de ocurrencia de los depósi

tos de W, también son similares comparados con los de Sn. Los depósitos son concentrados en áreas estrechas en la región meridional, hasta la región noroccidental más baja (21).

En Brasil, la scheelita, es el mineral de W que tiene mayor importancia, con algunas apariciones de wolframita arcillosa. Las mejores minas se localizan al noreste del Brasil. La Brajui, en barra verde y la mina broca del lago. Otras minas pequeñas también se localizan al noreste (20).

Las reservas más grandes en Australia son las minas de Bold Head y Dolphn, que se encuentran localizadas en la isla King de ese continente. En esta región, la mayor parte de W, se encuentra como scheelita, diseminada en venas de cuarzo en la zona mineralizada. Otras regiones que se encargan de la producción del W, se encuentran en Queensland, Mainland y Tasmania (21).

África, es una pequeña pero importante industria del W, con Rwanda como el principal productor. La producción de Rwanda se lleva a cabo en tres regiones, el noreste, el sureste, cerca de Kibungu y el medio este, cerca de Gitarama (24).

#### 4. Reservas.

Las reservas de tungsteno, se estiman en un total de 17.3 millones de toneladas, en unidades de  $WO_3$ , los cuales equivalen a aproximadamente 275 millones de libras de W (21). Más del 95% de las reservas mundiales se localizan fuera de la superficie de los Estados Unidos. El 53% de las minas se encuentran localizadas en Mainland, China. Los Estados Unidos poseen numerosos depósitos que contienen menos del 0.3% de  $WO_3$ , los cuales son clasificados como reservas, estas son táticas para el trabajo común.

El departamento de minas ha hecho una visualización de los procedimientos de recuperación en las tablas de mercado de W, mediante las salmueras. -- Los depósitos domésticos, incluyendo los de Searle Lake, son estudiados por el departamento de minas para determinar la rentabilidad de las reservas en varios precios, aunque detallado el costo del análisis de las operaciones. Se pretende que otras fuentes potenciales sea suministrada mediante material de chatarra, los cuales no son recuperados comúnmente, debido a que representan bajos contenidos (22). Aunque la mayor cantidad de W secundario es recuperado para el uso de herramientas de corte, una cantidad significativa, se cree que puede ser recuperado de los lodos de los sistemas de enfriamiento de la mollienda y de las ruedas de corte (21).

Los depósitos en los cuales se encuentra la mayor cantidad de W, son aquellos que se encuentran en contacto con depósitos metamórficos y venas hidrotermales. Otros depósitos de mayor importancia incluyen a la permagtita, minerales de grietas calientes, placeres y de las salmueras de Searle Lake, California (20).

La táctita es la fuente principal de W en los Estados Unidos, con una cantidad que se aproxima al 70% de las reservas del país; las táctitas son rocas metamórficas que se favorecen para su formación altas temperaturas, mediante un reemplazamiento y una recristalización de la piedra caliza, dolomita o algo parecido en los contactos de rocas ígneas intrusivas. El tungsteno, ocurre muchas veces en táctitas con scheelita, la cual raras veces de distribuye uniformemente en el cuerpo de la táctica (4). La scheelita es la principal mena mineral de los depósitos localizados en California, Nevada y Montana (13).

La relación de W, que existe en las venas de cuarzo, se estima que representa más del 60% de la reserva mundial de este metal y la gran concentración se encuentra en el sureste de China. La mayor parte de los depósitos en venas, están asociados con rocas ígneas intrusivas de composición granítica. Por otra parte, generalmente, las venas de cuarzo se encuentran en

aproximidades relativamente cortas con contactos ígneos, especialmente en zonas abiertas. Las venas de cuarzo pueden contener scheelita y wolframita, con pequeñas cantidades de otros minerales (20).

#### V.- PROCESOS.

Muchas técnicas para el procesamiento de las menas del W dependen en gran parte del grado de industrialización y de los diferentes países productores de este metal. Esas técnicas de procesamiento se encuentran en intervalos de poca eficiencia en países en pleno desarrollo, tales como Birmania y Tailandia, debido a que se utilizan técnicas rudimentarias comparativamente a esto, se emplean técnicas con alta eficiencia de mecanización en los países con un mercado económico de bastante auge, tal como los E.U. (4).

Los mayores productores de W doméstico, se han integrado verticalmente -- procesando las menas directamente hacia paratungstato de amonio, mediante la hidrometalurgia. El paratungstato de amonio es un producto intermedio en la manufacturación de los productos del W. La recuperación utilizando este proceso alcanza rangos de pureza que se encuentran entre 88 y hasta un 92% (21).

El concentrado se procesa químicamente hasta producir ácido tungstico y -- del mismo modo paratungstato de amonio. De esta forma se obtiene el metal de W en polvo, generalmente, mediante la reducción con hidrógeno. El metal en polvo se procesa nuevamente para obtener productos intermedios -- tales como el WC y el FeW.

Para evaluar las reservas y la planeación a corto plazo, se requiere de una estrategia. Por ejemplo; el departamento de minas realiza estudios -- sobre cantidades, grado de pureza, minería, costo de molienda de los depósitos. Sin embargo, la habilidad de los E.U. para producirlo de manera --

conveniente en alto grado y debido a la demanda de emergencia dichas evaluaciones podrían ser precisadas de manera acertada. El desarrollo exacto de la demanda del mundo al parejo de la economía del mercado de los países, aún presenta muchas dificultades actualmente (21).

En las operaciones para la concentración de W, se utilizan principalmente los métodos de gravedad y flotación, particularmente en las partes cercanas a las minas.

Las características naturales de los depósitos de W, presentan problemas de minería y molienda; la distribución, comúnmente es irregular y errática, inclusive su aplicación a gran escala y su bajo costo, los métodos de minería son de gran dificultad, el bajo contenido para muchos depósitos presentan problemas en el beneficio. Los depósitos a cielo abierto presentan los mismos problemas (22).

Debido al incremento de la utilidad del W e indirectamente del suministro del metal, se presentan los siguientes métodos para su obtención (16).

1. Oxidación-Reducción, a temperaturas elevadas, hasta obtener el producto final con las características requeridas y permitir la utilización en esta de la propiedad de la alta temperatura.
2. Producción del W natural dúctil, en los cuales la temperatura sea aprovechada.
3. Producción del W, como metal y como carburo a partir del concentrado o de un compuesto impuro, para incrementar el potencial económico de los depósitos de baja ley.

4. El desarrollo comercial en las técnicas de capas tales como a los depósitos de vapor químico y la implantación de iones el cual puede ser provisto a bajo costo con las aleaciones que presentan una protección superficial de W.

El desarrollo común tendrá una influencia apreciable en el uso futuro y en el suministro como revestimiento con carburo cementado y en la recuperación de la chatarra.

El incremento en el precio de este metal primario se puede deber a la recirculación de la chatarra secundaria, la cual suministra aproximadamente un 14% de la corriente que se está manejando. El porcentaje de recirculación de material suministrado, se cree que aumentará en el futuro (22).

El método empleado para la explotación de este metal no tiene características que le sean particulares. La concentración, comúnmente se verifica en la misma mina por trituración, con agua del mineral y clasificadores hidráulicos. Debido a la fragilidad del mineral, se originaba una gran pérdida de polvo al triturarlo y esto se ha evitado sustituyendo los cilindros por baterías de mazos; de esta manera se pueden obtener concentrados en las partículas gruesas, antes de la pulverización en el molino de bolas, se ha perfeccionado también la "Rag-Plant", Planta de lecho fluidizado que ahorra mucho del W que anteriormente se perdía en las colas (16) El 70% del  $WO_3$  contenido en el mineral es por término medio la cantidad que ahora se recoge en los concentrados. La pirita se quita de los concentrados con separados magnéticos, después de haberlo sometido a tostación en un horno de reverbero (16).

#### 1. Método de manufactura.

En las mejores circunstancias, las menas contienen de 2 a 3% de W, por consecuencia, el primer paso en la producción es la concentración del mi-

neral; ya sea por flotación o mediante la separación magnética o gravimétrica, para producir un concentrado que contiene un mínimo de 60% del  $\text{--WO}_3$ .

Para todos sus usos, excepto los aleados con el acero, se requieren materiales de alta pureza. Las impurezas intersticiales tienen una gran influencia en el trabajado del metal y las impurezas sustitucionales son perjudiciales y nocivas en aplicaciones a altas temperaturas. La refinación química de las menas es sumamente complicada. Para las menas de scheelita, se realiza la trituration refinada del concentrado y se procede a realizar la digestión con HCl, calentando fuertemente (21). El ácido tungstico formado se filtra y se deja solamente el  $\text{CaCl}_2$ , el cual es soluble y se lava. El ácido es entonces disuelto en  $\text{NH}_4\text{OH}$ , hasta dejarlo libre de Si y de otras impurezas; formándose el paratungstato de amonio puro, mediante una acidificación. Esta, es inmediatamente calcinada hasta que se forma el  $\text{WO}_3$  de color amarillo. Para las menas de wolframita, la digestión se realiza en sosa cáustica, para formar el tungstato de Na soluble, Si insoluble y también la formación del  $\text{Fe(OH)}_2$  y el  $\text{--Mn(OH)}_3$ . Después de la filtración, se obtiene un hidrato puro de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , el cual es fraccionado por cristalización, pasándolo hasta  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , con HCl y lavándolo hasta que quede libre de Na. Los remanentes de este proceso, se tratan de igual modo que los de la scheelita (20).

Un proceso más actualizado para menas de wolframita, es aquel que se realiza mediante la extracción de solventes, primeramente, se realiza una acidificación acuosa de una solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , equilibrada como amina sulfatada terciaria, con un solvente orgánico generalmente, querosena. -- Los iones de tungstato se intercambian con los de sulfatos, pasando a la fase orgánica, la cual es removida del tungstato por causa del equilibrio que se realiza con el  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se obtiene una solución acuosa de alta pureza, precipitando el paratungstato de amonio.

Ningún proceso de este tipo remueve al Mo si se tienen bajos contenidos,

entonces, los usos que tendrá será para la fabricación de filamentos de lámparas incandescentes. Se seleccionan otras menas de W con bajos contenidos de Mo, para favorecer su eliminación debido a que este elemento es precipitado con hidrosulfuro de sodio, en solución ligeramente ácida. Cuando se encuentra en pequeñas cantidades (17).

La reducción con C, puede ser empleada con el fin de usar el W para las aleaciones o para producir WC (16).

Para producir W de alta pureza, se emplea la reducción con  $H_2$ . Esta -- puede ser controlada para dar un polvo que tiene una coloración de un material negro fosfórico hasta unos cristales amorfos por encima de los 500 mm. de diámetro (23).

La reducción en los hornos, generalmente se lleva a cabo en los de tipo tubular equipados con aditamentos que lo hagan ajustables a gradientes de temperatura que van desde los 500 hasta los 800°C; la fineza del polvo obtenido se controla mediante la velocidad y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción (21).

El W en polvo formado por la reducción, se comprime para formar una masa metálica mediante las técnicas de la metalurgia de polvos (23).

## 2. Metalurgia.

Una porción importante del suministro del W, se cree que puede estar su ministrado, por la chatarra o mediante la recuperación de los procesos incompletos (16).

Como es conocido en la sección tecnológica, existe una reclamación de la chatarra del carburo cementado utilizando un proceso del departamento de minas. Sin embargo, las dos terceras partes del consumo doméstico

co es como carburo, la mayor cantidad se utiliza en las herramientas de - las plantas, las cuales se suponen pueden ser recuperadas eventualmente - (4).

Generalmente, pequeñas cantidades de W se desperdician en las siguientes- áreas: lodos de carburo, debido a las operaciones de corte del metal, por causa de procesos químicos de costo muy elevado y bajos contenidos, des-- contándose un 1 ó 2% de Th en los trozos de las varillas de la soldadura autógena, herramientas de minería y en revestimientos (24).

Subproductos y coproductos.- La mayor cantidad del W producido en los - E.U. durante los últimos años, fué recuperado con el Mo como un subproducto (23).

Las minas de W, también producen cantidades pequeñas con subproductos de - Cu, Au, Ag (22).

En extensiones pequeñas, la producción de W en otros países también es ob- tenido como un coproducto de otros minerales. En Rusia, fué recuperado - a partir de menas de W-Mo y también de W-Bi, en Perú y en el norte de Co- rea, en las minas de W-Cu. En Australia, Bolivia, Japón, Mainland, China Portugal y Tailandia el W fué recuperado principalmente a partir de menas de W-Sn y de W-Bi (14).

El W, puede obtenerse en forma metálica por varios métodos, los de mayor- importancia se enlistan a continuación:

1. El óxido del metal puede reducirse con el hidrogeno, C, Zn, Al, Mg, B ó Si, también mediante el carburo de silicio.

2. Reduciendo el cloruro del metal con el H<sub>2</sub>.

3. Calentando al nitruro del metal a fuego directo.

4. Mediante la hidrólisis del cloruro doble del  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

De estos procesos, solamente los dos primeros son de importancia comercial (4).

La mayor cantidad del concentrado, es transformado a paratungstato de amonio,  $\text{FeW}$ , metal en polvo y otros productos intermedios antes de poder ser utilizados; algunas scheelitas son utilizadas directamente en aceros para herramientas. Para este uso, es apropiada la sintética o la natural de un grado adecuado, la cual no requiere de un procesamiento, excepto cuando ésta es nodulizada para minimizar las pérdidas por pulverización (16). En la manufacturación del metal en polvo, el concentrado es tratado mediante métodos químicos para producir compuestos en los cuales el metal es reducido con el  $\text{H}_2$ . El proceso varía de acuerdo con el material bruto, la especificación y la designación de las plantas (11).

En los procesamientos del W, la scheelita concentrada se descompone mediante una filtración en cenizas de lejía, para los concentrados de baja pureza o en  $\text{HCl}$  para los concentrados de alta pureza. Los concentrados tipo wolframitas, se descomponen con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{HCl}$ ; obteniéndose como resultado la precipitación del  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , el cual puede ser disuelto en  $\text{NH}_4\text{OH}$  o de  $\text{NaOH}$ , para producir la correspondiente solución de W (23).

La reducción del W en polvo con el  $\text{H}_2$ , se efectúa a partir del paratungstato de amonio o a partir del  $\text{WO}_3$ , utilizando para la reducción crisoles de Fe o de Ni y activando continuamente, calentando el contenido de los tubos hasta producir el flujo de  $\text{H}_2$ . El producto del tamaño del grano del metal en polvo es una consideración primaria en este tipo de usos para la manufacturación del metal puro o como un producto del WC. El tamaño de partícula del metal en polvo, es relacionado directamente con el ta

maño de partícula del óxido, el cual es reducido y también de ello depende en gran parte la temperatura y el tiempo a que se haya sometido la --reducción. Por ejemplo; si fijamos una temperatura máxima de 800°C producimos un tamaño de partícula de 0.5 micrones; considerando una temperatura máxima de 1100°C se produce un tamaño de partícula de 10 micrones. La velocidad de la reducción también se incrementa con las temperaturas-elevadas; observandose como resultado de ello una mayor capacidad del --horno requerido para la producción del polvo ordinario que para la producción del metal fino. Debido a las dificultades que se presentan en la fabricación de los productos de los molinos, la producción de alambre, varilla y lámina, está basada principalmente en la reducción con el  $H_2$ , mediante el procedimiento de la metalurgia de polvos (16). Aunque la preparación del W, puede llevarse a cabo con buen éxito aunque a mayor costo utilizando la técnica de fusión mediante arco eléctrico. El metal en polvo es comprimido, sinterizado y calentado mediante una fusión ligera, a través del paso de una corriente eléctrica, dándole forma y estirando mediante rodillos hasta tener la forma del producto deseado. La ventaja de este proceso es que el metal en polvo puede ser compactado fácilmente bajo la configuración final deseada (21).

El metal en polvo es carburizado y compacto mediante rebabas de C, según la forma deseada y sinterizado posteriormente. El tamaño de los granos del carburo y el tamaño de los granos del C y así mismo los contenidos son factores que tienen importancia en la determinación de la dureza y de otras propiedades mecánicas (24).

#### Metalurgia Extractiva.

En la metalurgia extractiva, una mena concentrada que se encuentre relativamente impura, es transformada hasta un compuesto de W de alta pureza, el cual puede ser subsecuentemente reducido a metal en polvo; este es un paso particularmente muy importante debido a que se requiere una alta pureza del metal para la mayoría de sus usos, excepto cuando es adicionado

como aleante en los aceros. El segundo compuesto intermediario más común que se conoce es el  $H_2WO_4$  y el paratungstato de amonio,  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ . El proceso comercialmente más utilizado actualmente es el del paratungstato de amonio dependiendo de las fuentes de obtención, las impurezas de las menas concentradas varían considerablemente, las más comunes son: S, P, As, Si, Sn, Pb, B y los compuestos del Mo (4).

El concentrado debe primeramente recibir un pretratamiento mediante una lixiviación con HCl; mediante la tostación de otras scheelitas se eliminan: S, As y de residuos orgánicos sobrantes de los procesos de la flotación. Posteriormente al concentrado se le hace una digestión, logrando con ello disminuir la cantidad de concentrado, para extraer el W (51). Para scheelitas de bajo grado de pureza, se emplea comúnmente el proceso de la sosa caústica a alta presión. Inicialmente el concentrado está constituido por una masa de un tamaño menor de 150 mallas, al cual se le hace una digestión en auto-clave con  $Na_2CO_3$ ; a una temperatura de  $200^\circ C$ , y una presión mayor de 1.2 Mpa (aprox. 11.9 atm.)



La solución de  $Na_2WO_4$ , es filtrada para obtener de ahí el resultado final (50). Similarmente, en los procesos de tostación alcalina el concentrado de las otras scheelitas o wolframitas, es calentado con  $Na_2CO_3$  en un horno rotatorio a una temperatura de  $800^\circ C$  y también es lixiviado con agua caliente para separar el  $Na_2WO_4$ . Las menas de wolframita, también se descomponen mediante la reacción con una solución de NaOH a  $100^\circ C$  (14).



Los hidróxidos insolubles son separados mediante una filtración. En otros procesos, la scheelita es lixiviada con HCl



En este caso, el  $H_2WO_4$  es insoluble y se separa mediante la filtración y - el lavado (12). Para la purificación se le hace una digestión al  $H_2WO_4$  en amoníaco acuoso, dando como resultado una solución de  $(NH_4)_2WO_4$  se le agrega  $MgO$  para precipitar fosfatos de amonio, magnesio y arseniados (14).

La adición del C activado permite la separación de hidróxidos coloidales - y de la sílice, los cuales son filtrados. La evaporación de la solución de  $(NH_4)_2WO_4$  nos da el paratungstato de amonio (12).

Reducción del metal en polvo.- El metal en polvo se obtiene a partir de -- paratungstato de amonio, mediante una reducción con C o  $H_2$ , el producto intermedio obtenido es un óxido de color amarillo,  $WO_3$ ; y un óxido de color café,  $WO_2$  (23). Debido a que el C tiende a introducir impurezas entonces se prefiere utilizar el  $H_2$ . La reducción se lleva a cabo mediante hornos- de tubos o también mediante hornos rotatorios, calentados por gas o mediante corriente eléctrica; este proceso se lleva a cabo mediante tres zonas - controladas separadamente (24).

El paratungstato de amonio, se descompone hasta obtener un óxido de color amarillo mediante el calentamiento del aire a una temperatura entre 800 y - 900°C. El óxido azul se obtiene en una atmósfera de  $H_2$ . El metal en polvo puede ser obtenido directamente a partir del paratungstato de amonio de bido a que el tamaño de partícula es muy bien controlado con 1 ó 2 estados de reducción, mediante el control de la temperatura, espesor de la capa y del flujo del  $H_2$ ; esto se debe a que los hornos rotatorios tienen una - gran efectividad en capas superficiales. Y estos tienden a producir pol - vos muy finos por lo cual los hornos de tubos se prefieren para la reduc - ción final (23).

Consolidación.- A causa de su elevado punto de fusión, el W es generalmente procesado mediante técnicas de metalurgia de polvos. Para la produc - ción de varilla y alambre, se parte de língotes con tamaños de 12 a 25 mm<sup>2</sup>

y hasta de 600 a 900 mm<sup>2</sup> los cuales son mecánicamente presionados y laminados a una presión aproximada de 200 MPa (20 atm) (14).

**Trabajado metálico.**- El W, aumenta excepcionalmente su ductibilidad con el trabajado, con el sinterizado o después del templado mediante una recristalización completa; es muy quebradizo como el vidrio dentro de un intervalo de temperaturas determinado (11). Por esta razón es inicialmente trabajado a muy altas temperaturas y mediante un agente bastante reductor, lo cual se requiere para lograr una buena ductibilidad. Además su calor específico causa que se enfríe muy rápidamente y requiere cualquier operación de trabajado rápido para transformarlo desde el horno hasta los equipos de trabajado del recocido (14). El forjado es el proceso más utilizado para el trabajado metálico y para los procesos en frío.

La temperatura de forjado figura dentro de 1500 a 1600 °C y decrece hasta aproximadamente 1200°C (23). Cuando la barra es trabajada a estas temperaturas se encuentran justamente por debajo de la temperatura de recristalización y el trabajado es entonces técnicamente un trabajado en frío (24).

### 3. Métodos de obtención.

**Ferrotungsteno.** La materia prima es, principalmente la wolframita, también se emplea la scheelita, como adición (16). La reducción puede efectuarse por vía carbotérmica o silicotérmica, pero en la práctica se hace sólo en el horno eléctrico de arco usando coque como reductor; los metales menos nobles que el Fe y gran parte del Mn, presentes no interfieren en el proceso porque se escorifican y los más nobles pasan cuantitativamente al FeW. Por ejemplo; el Cu. La mena cuya riqueza en estos metales más nobles sea superior a unas décimas de por ciento para la fabricación del FeW no tienen relevancia alguna (19). Antes de la reducción se pasan las menas por un separador magnético que separa el WO<sub>3</sub>, o la mena de wolframita paramagnética del SnO<sub>2</sub>, casiterita, no magnético. Parte del As, P y del S, también -

perjudiciales se eliminan por tostación (16). Se procura que el FeW contenga aproximadamente un 80% de W pero este porcentaje no se puede conseguir con menas pobres.

Los hornos pequeños monofásicos de unos 100 Kw o los hornos trifásicos a lo máximo de 1800 Kw se cargan con un metal mezclado con las escorias de una fundición anterior, el llamado metal bruñido; se le aplican los electrodos y por fusión añadiendo paulatinamente wolframita coque y escorificantes, se obtiene un rēgulo de FeW, de unos cientos hasta varios miles de kilogramos (21). Ha dado buenos resultados cargar el horno con briquetas de la mena molida con C o con  $Al_2O_3$  en polvo. Añadiendo pirita, FeS o yeso, prácticamente se puede escorificar todo el Mn no noble. El As y el Sn de las menas puede eliminarse en gran parte por la adición de una sal común. En cuanto a la adición del coque, hay que tener presente que reducido todo el W que sea posible el FeW puede contener como máximo un 0.5% de C. (23).

Acido tungstico a partir de Paratungstato de amonio.- Como en la obtención del FeW, se somete la mena si es necesario a un tratamiento magnético previo o a una tostación. Si se trata de Scheelitas, se lixivia con HCl, teniendo lugar la siguiente reacción :



El precipitado que contiene el  $H_2WO_4$  insoluble y la ganga se disuelve en disolución acuosa de amoniaco, obteniéndose tungstato amónico. A partir de este punto se pueden seguir dos marchas (16).

1. Evaporación de la disolución de tungstato de amonio, desprendiendose una parte del amoniaco, precipitando un paratungstato amónico insoluble.

2. Descomposición del tungstato amónico con HCl en exceso, dando  $H_2WO_4$  - insoluble y disolución de  $NH_4Cl$ ; en caso necesario, redisolución en  $NH_3$  y precipitación con HCl, cuando se tiene que obtener una sal químicamente pura (4).

Más variadas son las posibilidades de tratar la wolframita. Después de un tratamiento previo del mineral, separación magnética, tostación, etc. normalmente se opera en dos formas (21).

1. Extracción con lejía concentrada de NaOH a temperaturas elevadas, presión de 1 atmósfera, o

2. Transformación del  $CaWO_4$ .

El método nos da un  $H_2WO_4$  que contiene álcali, disolviéndose otra vez -- en  $NH_3$  para reducir el álcali.

Las ventajas económicas de uno y otro dependen de la naturaleza del mineral, de las exigencias en cuanto a la pureza del  $WO_3$  y de los precios de los productos químicos en el mercado (22). Además de la impureza tiene una gran importancia el tamaño y la forma del grano, que se miden por el volumen específico o aparente.

Tungsteno metálico.- Se obtiene en forma de polvo por reducción con  $H_2$  -- del anhídrido tungstico o del paratungstato de amonio. La reducción - transcurre pasando por los grados intermedios,  $W_4O_{11}$  o  $W_3O_8$  y  $WO_2$ , dando ya de 800 a 1000°C un W en polvo libre de C y su pureza depende exclusivamente de las características del  $H_2WO_4$  que sirve de materia prima (16). El tamaño del grano está condicionado al del  $H_2WO_4$  a la temperatura de reducción y al vapor de agua arrastrado por el  $H_2$  y también a la velocidad a la que fluye.

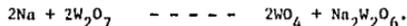
### Obtención electrolítica del tungsteno.

El problema de precipitar electrolíticamente el W, no había sido resuelto hasta hace pocos años, a pesar de que ya en 1867 Zettnow (23) lo había intentado sometiendo el  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  a la electrolisis, utilizando cátodos de Fe; obteniéndolo de esta manera en forma de pequeños cristales sueltos. La elevadísima temperatura requerida para este trabajo pudo evitarse más tarde cuando el científico Hallepeau redujo hasta  $1150^\circ\text{C}$  la temperatura mediante la utilización del paratungstato de litio, pero debido a que se utilizaron para este proceso electrodos de Pt, entonces resultaba con impurezas (14).

Todas las dificultades con las que tropezaba la electrolisis de los tungstatos fueron vencidas al parecer inconcientemente por un procedimiento norteamericano, que trabaja con una mezcla de  $\text{H}_2\text{WO}_4$  y cal viva; la novedad estaba en no trabajar con electrolitos ácidos o con neutros, que enseguida se vuelven ácidos, sino con electrolitos básicos (21). En un método holandés, se reconoce por primera vez la importancia real de este hecho y se prescriben como electrolitos, no los paratungstenos ácidos sino los tungstatos alcalinos neutros previamente alcalinizados por la adición de NaOH. La producción electrolítica del W es un fruto de una acción indirecta, pues se forma primeramente, Na sobre el cátodo, el cual reacciona con el W fundido, separa W y da origen a un tungstato básico (24).



Mientras que el baño fuese ácido, como sucedía en todas las anteriores investigaciones, la reducción por el Na ocurriría de la siguiente manera.



Con formación de bronce de W.

Con todo, no conviene tampoco trabajar con gran exceso de álcali, que redu solvería al W separado, la alcalinidad se dosifica mediante la adición de NaOH o mejor aún mediante el  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , en cantidades que dependan del mate -- rial del crisol y de los electrodos utilizados. A su vez la elección de -- los materiales depende de la temperatura a que se lleva a cabo la electro -- lisis (21).

Así trabajando a menos de  $900^\circ\text{C}$ , se obtiene W en polvo exactamente como -- en la reducción puramente química del  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (26).

El crisol se emplea como cátodo y puede ser en tal caso de Fe aleado o de -- aluaciones de Fe y Cr o de Ni y Cr; si se emplean cátodos especiales, el -- crisol puede ser de materiales usuales, cuarzo, espuma de mar, como ánodo -- se utiliza una barra de grafito, W ó WC, como cátodo el objeto en que se -- ha de depositar el W o incluso se puede utilizar el mismo crisol para efec -- tuar esta función (20).

Preparación industrial del tungsteno en polvo para fines metalúrgicos.

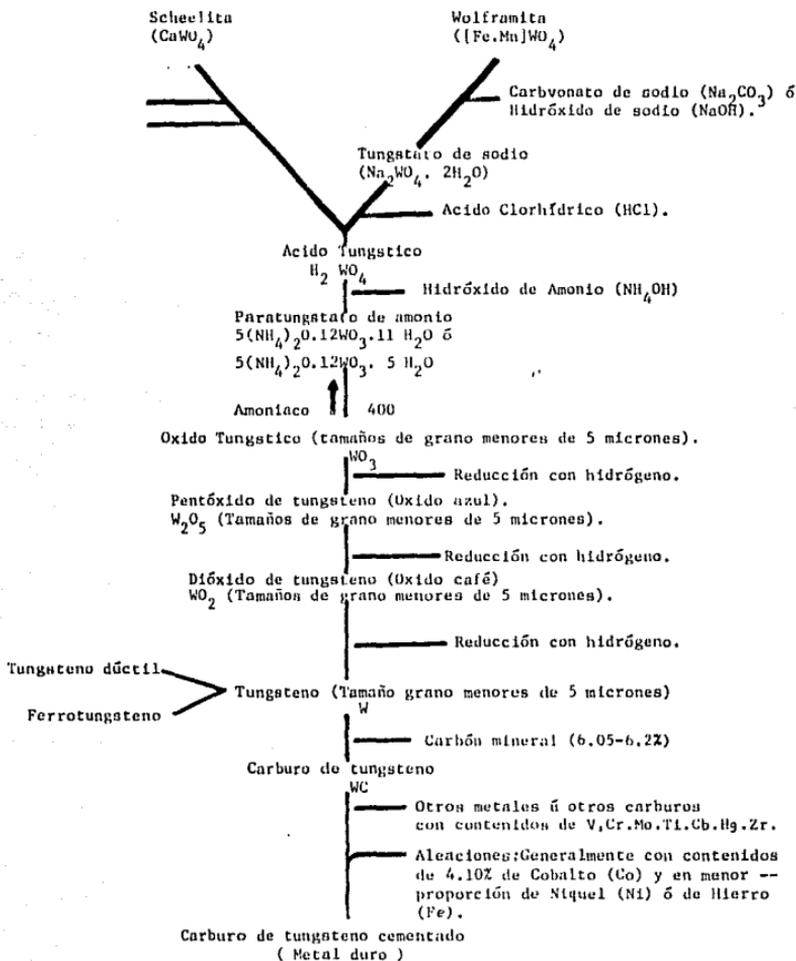
La principal materia prima que se utiliza es el  $\text{H}_2\text{WO}_4$  tipo industrial. Es -- te debe estar exento de agua y finamente pulverizado; se utiliza como re -- ductor al C vegetal en polvo. La mezcla con el reductor debe ser íntima -- y se verifica ventajosamente con máquinas mezcladoras (26). Debido a que -- a causa de la gran diferencia de los pesos específicos se separan fácilme n -- te ambos materiales, entonces se emplea aglutinantes para favorecer la mez -- cla; los aglutinantes que se emplean son por lo general; la pez en polvo, -- el almidón, etc. (25).

Procedimiento de preparación del tungsteno para filamentos de las lámpa -- ras de incandescencia.

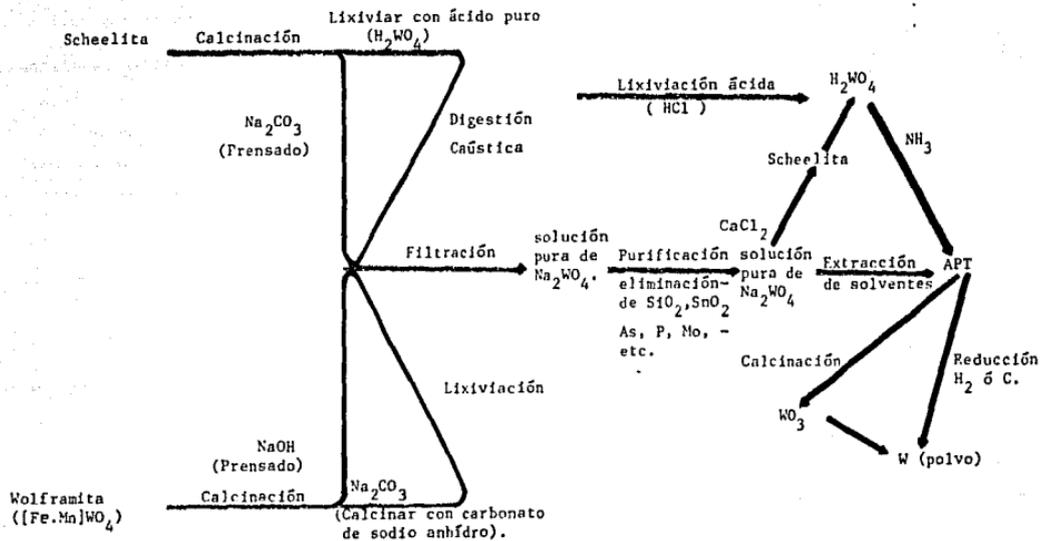
Los procedimientos de fabricación con destino al alumbrado han sufrido -- varias modificaciones con el transcurso de los años, modificaciones conocidas gracias a las numerosas patentes y publicaciones (26). La primera materia prima es, en casi todos los casos el  $H_2WO_4$  puro, obtenido del ácido amarillo industrial pasando por la sal amónica. El llamado W amorfo - coloidal se continua utilizando tal como se empleaba desde un principio en la fabricación de las lámparas de W, el cual se obtenía a partir de la reducción del  $H_2WO_4$  con polvo de zinc (23).

Actualmente, se prepara el W con calidades especiales y apropiadas para - la fabricación de las lámparas por reducción directa del  $H_2WO_4$  bastante - puro mediante la utilización de corrientes de  $H_2$  (22).

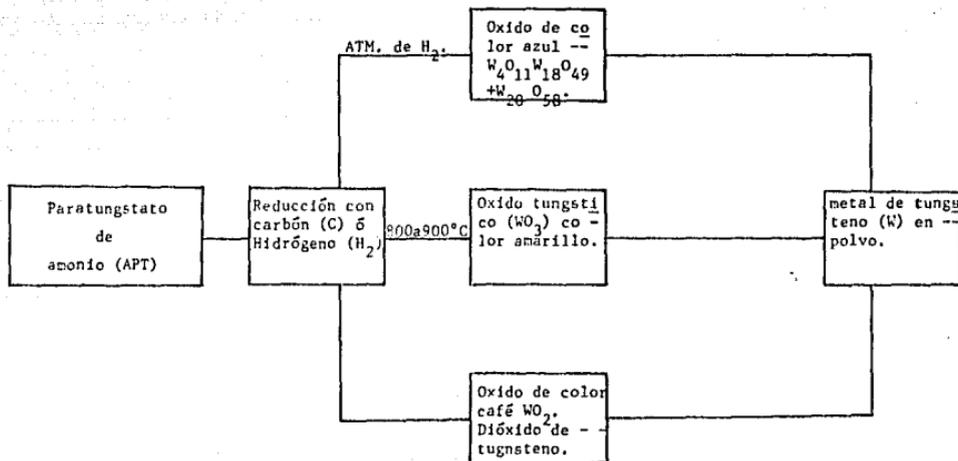
Si se eleva la temperatura de reducción a más de  $900^{\circ}C$ , se obtiene W de - aspecto puramente metálico (24). El metal obtenido mediante este proce- - dimiento es apropiado para la preparación de las varillas para la indus- - tria de las lámparas incandescentes, que se moldean comprimiendo el polvo a presión elevada y se calienta en corriente de  $H_2$  a una temperatura bas- - tante elevada hasta que se concrecionan por fusión (23).



PRODUCCION DE MATERIALES DE TUNGSTENO A PARTIR DE SUS MENAS



## REDUCCION DEL METAL EN POLVO.



#### 4. Toxicidad.

Existen pruebas considerables de toxicidad a causa de los compuestos - solubles e insolubles de W. Así para el  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , soluble, inyectada subcutáneamente en ratas adultas; equivalente a 140 y hasta 160 mg. W/Kg., mueren debido a la asfixia celular generalizada. En Guinéa (26), se trataron puercos, inyectándolos intravenosamente con el  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; su - - friendo anoréxia, cólicos e incoordinación de movimientos, estremecimientos y disnea.

El tratamiento oral en las ratas fué el siguiente : Se observó que la toxicidad del  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  fué con el  $\text{WO}_3$  fué intermedia y con el  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  fué mínima (4).

En vista del grado de toxicidad del sistema de los compuestos solubles, - al inicio se recomiendan límites de 1 mg. de  $\text{W}/\text{m}^3$  de aire.

Lo que hasta ahora se conoce, es que no juega ningún papel biológico este compuesto, es decir, no es de tipo venenoso, excepto que exista la posibilidad de que se administre en cantidades masivas (11). Inicialmente, es transportado por el polvo y puede contener cantidades que van desde 1 mg/ $\text{m}^3$ . Para los compuestos de W en la forma soluble y hasta 5 mg/ $\text{m}^3$ . para -- las formas insolubles. Estos estudios (19), están basados en pruebas -- realizadas en animales, debido a que el W y el WC en polvo son muy densos; entonces el control de sus polvos es muy fácil y simple. Muchos -- polvos finos de W en general, tienen semejanza con los metales en polvo pirofóricos y es por ello que se recomienda ser prudentes y tener cuidado con su manejo.

#### VI.- QUIMICA DEL TUNGSTENO.

##### 1. Métodos de análisis.

En análisis ordinarios, el W tiende a separarse con el Si, el cual se refleja mediante la coloración amarilla del  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . La precipitación es incompleta y no puede llevarse a cabo totalmente. Si existen pequeñas can-

tidades de W, gran parte si no es que en su totalidad se separa con el Si, el cual se pierde si se calcina a altas temperaturas. Gran parte si no es que todo el W se escapa en la separación del Si, el cual puede ser fundido o fijado en precipitados de amonio, en combinación con el Fe, Al y específicamente las tierras alcalinas; puede haber errores ocasionados por la presencia de estos elementos (15).

Minerales de tungsteno.

Descomposición (17).

La mayor parte de estos minerales, se descomponen de manera satisfactoria mediante la mezcla de HCl y  $\text{HNO}_3$ .

La scheelita y la hubnerita, se descomponen fácilmente, la ferberita, es un tanto más dificultosa y la wolframita es más resistente al ataque de los ácidos (19).

La fusión del mineral se favorece con el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en gran medida,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  y -- piro-sulfato de Na ó K, con lo cual puede evitarse el empleo de otros métodos más engorrosos y complicados puesto que las sales alcalinas evitan la precipitación completa del W mediante la digestión ácida, retardandose con ello la precipitación de la cinconina (22).

Fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Procedimiento (19).

Mezcle exactamente una muestra de 0.5 g. de la mena finamente molida con -- aproximadamente 4 g. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en un crisol de Pt y calentar en una flama moderada durante 30 ó 60 min. Extraer la mezcla derretida con agua y lavar el residuo con una solución al 5% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y finalmente con agua. Calcinar el residuo a  $300^\circ\text{C}$ , fundir nuevamente con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y extraer la mezcla

con agua. Ahora la mezcla fundida con el agua contiene al W, Mo, V, As, P, Cr y una gran parte del Si, Al, Sb, Sn, Nb y Ta.

Fusión con piro sulfato.

Procedimiento (22).

Fundir 1 g. de la mena finamente pulverizada con 5.0 g. de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ó de - K en un crisol de Pt cubierto con un crisol de porcelana y llevarlo a una temperatura lo más baja que sea posible para lograr el calentamiento, disolver la mezcla fundida en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5:95. Si es conveniente, entonces hacerlo hasta estar seguros de que todo el W se encuentra en solución, disolver la mezcla fundida en una solución caliente de ácido tartárico. -- Filtrar todo el residuo insoluble, lavar, calcinar a baja temperatura y fundir nuevamente, reextraer la nueva mezcla fundida y combinar las dos mezclas. Este procedimiento se recomienda para la descomposición de menas y de minerales preparados para determinaciones colorimétricas.

Menas con ausencia de Mo y As (19).

Procedimiento :

Fundir 1 g. de muestra finamente molida con 5 g. de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en un crisol de Fe. Enfriar, agregar 13 ml. de agua y 2 ml. de etanol al 95% y llevar a cabo una digestión en un recipiente caliente hasta destruir el peróxido. Enfriar y filtrar en un matraz volumétrico de 250 ml. Lavar el residuo con una solución de NaOH al 0.5% y combinar el lavado con la solución filtrada.

Menas con presencia de Mo y As.

Procedimiento (19).

Agregar 1 ml. de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1:3 al 85% y 40 ml. de HCl concentrado sobre 0.5 a 2 g. de la muestra finamente molida, tapar el recipiente, llevar a cabo -

la digestión en un baño de vapor durante 20 min., evaporando hasta sequedad. Enfriar, agregar 10 ml de HCl 1:4 y realizar la digestión durante - 10 a 15 min. enfriar, diluir hasta 50 ml y calentar. Agregar una pequeña cantidad de pulpa de papel, filtrar en un matraz volumétrico de 100 ml - y lavar el residuo con agua. Diluir el filtrado combinado con el lavado y aforar a 100 ml.

Menas con ausencia de Mo y V.

Procedimiento (25).

Calentar 0.1 g. de la muestra con 1 ml. de HF al 48% y 2 gotas de  $H_2SO_4$  - y calentar nuevamente. Enfriar y fundir el residuo con 0.5 g. de  $Na_2CO_3$ . Enfriar y disolver en agua caliente. Agregar unas gotas de etanol hasta reducir completamente los manganatos y filtrar. Lavar el filtro y evaporar la combinación filtrada hasta sequedad. Disolver la sal en 2 ml. de agua.

Menas de Sn - W - As.

Procedimiento (22).

Tratar de 0.2 a 1 g. de la mena molida a 200 mallas en un crisol con - - 30 ml. de HCl conc. Calentar hasta  $60^{\circ}C$  en un recipiente y mantenerlo a esa temperatura durante 1 hr. Enfriar, agregar 5 ml de  $HNO_3$  conc. y evaporar hasta sequedad. Humedecer el residuo seco unas tres veces con - - HCl conc., evaporando constantemente hasta sequedad. Enfriar, agregar - 30 ml de HCl conc. y 0.5 g. de Clorhidrato de Hidroxilamina y evaporar hasta obtener un volumen de 5 ml. Agregar 30 ml de HCl conc. y evaporar - - hasta sequedad. El As se volatiliza como el cloruro. Enfriar, agregar 5 ml de una solución de  $Na_2CO_3$  al 20% y calentar poco a poco durante 20-min. A esta solución agregar cuidadosamente gota a gota agua oxigenada al 3%, hasta la aparición de una coloración café. Filtrar y utilizar el filtrado como la muestra.

### Concentrados (25).

#### Procedimiento :

Fundir 4 g. de NaOH en un crisol de Fe, agregar 0.25 g. de la muestra de concentrado, 0.5 g. de una mena rica y fundir durante 15 a 20 min. Enfriar y disolver en 50 ml. de agua caliente. Si la solución se pone de color verde o azul, agregar 3 gotas de etanol y 2 gotas de formaldehído al 37%. Hervir hasta que se colorea y el residuo sea entonces desintegrado. Pasarlo a un matraz aforado de 100 ml y diluir hasta el volumen con una solución de NaOH al 1.5%.

#### Separación.

En muchos métodos estandar para la determinación del W la separación -- completa de otros elementos no se ha intentado en procedimientos gravimétricos en los cuales puede ser pesado como  $WO_3$  impuro. La dificultad en la separación es una de las razones por las cuales no se aplican los métodos volumétricos en el análisis del W (17):

El principal método de separación del W depende de la precipitación como  $H_2WO_4$  mediante la digestión con ácido. Generalmente con la ayuda en el último paso de la cinconina. El precipitado obtenido raramente es puro y puede separarse de los contaminantes para obtener el W puro. -- Cuando se trata de menas con pequeñas cantidades de W, entonces se separa el Si mediante el método con el HCl diluido hasta la digestión del filtrado, después con la adición de la cinconina y finalmente hasta -- unir la precipitación completa obtenida con el residuo no volátil después del tratamiento del Si con HF y  $H_2SO_4$ . La combinación de los residuos se funde posteriormente con una pequeña cantidad de  $Na_2CO_3$ . La mezcla fundida se disuelve en HCl diluido y posteriormente es tratado con cinconina, llevando la solución a una digestión durante un tiempo --

mínimo de 10 hr. El W obtenido de esta manera es como tungstato en soluciones de tipo alcalina o amoniacal, las cuales contienen una considerable cantidad de cloruro alcalino (25).

Cuando se tratan de pequeñas cantidades o trazas de W se recomiendan - técnicas de intercambio iónico, extracción de solventes y de colectores (4).

#### Extracción.

El W, junto con el Mo pueden precipitarse con alfa-benzoinóxima, el complejo que se forma puede extraerse con cloroformo. Una separación de estas características se puede llevar a cabo con Cr, V y por otros elementos que se encuentren en el filtrado resultante de una fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ó NaOH. Mediante la utilización del alcohol isoamílico se puede extraer un precipitado de cupferrato de W (VI) del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 N. El Mo acompaña al W y a muchos otros metales, de los cuales también se extrae el W. Se requiere de cuatro tipos de extracciones para poder remover aproximadamente el 98% de W presente; la temperatura de operación a la cual se llevan a cabo dichas extracciones será no mayor de 20°C. El Mo puede ser removido del W mediante la extracción con acetato amílico del complejo de ditioil de Mo con HCl 3.7 N., con una gravedad específica de 1.06; a una temperatura de 20 a 25°C no se favorece la formación del complejo de W con esta acidez. La extracción se lleva a cabo en presencia de la hidroxilamina, para retardar la descomposición del reactivo (25).

#### Detección (Identificación)

Para tratar una solución que contenga un tungstato alcalino con una solución de HCl conc. Solamente si la concentración del ión tungstato es adecuada, entonces ocurre la precipitación de una solución incolora de  $\text{WO}_3$  acuoso, mediante la adición de una solución débil o de una solución

de oxina etanólica, se favorece la precipitación de una solución neutra -- o de ácido acético amarillo-naranja de tungstato de oxina. El precipitado no se descompone en presencia de HCl, pero se torna de una coloración café-rojiza; probablemente debido a la formación de un ester de oxina de ácido pirotúngstico (19).

#### Métodos Gravimétricos.

La determinación del W es sencilla cuando se encuentra en materiales puros y puede ser separado mediante la digestión solamente con los ácidos (25). Combinados con otros materiales, la determinación completa es un tanto más dificultosa cuando se utilizan ácidos y por ello es necesario recurrir al final del tratamiento a la utilización de la cinconfina, con la cual se obtiene un compuesto insoluble de W (17). Las principales interferencias en la precipitación mediante la digestión con los ácidos son las siguientes: Na, K, sales de amonio, P, Mo, As, fluoruro y materia orgánica, tales como el ácido tartárico. Estas también retrasan un poco la precipitación con la cinconfina (19).

De los contaminantes más comunes tenemos a los siguientes: El Si, Sn, Sb, Nb y Ta; los cuales son eliminados mediante el tratamiento utilizado para separar al W. Sin embargo, otras impurezas tales como el P, Mo y V son arrastrados hacia el fondo en combinación con el  $H_2WO_4$  y otros aún no tratados tales como el Fe y el Cr, los cuales presentan una contaminación -- usual en los resultados de una precipitación simple (25).

#### Determinaciones de W en metales y aleaciones.

El método de la cinconfina y de la digestión, se utilizan para ello en los aceros, hierros fundidos y en las aleaciones similares. El siguiente procedimiento de la ASTM, nos indican las aplicaciones y las correcciones -- más típicas de los análisis químicos del W (25).

**Procedimiento:****Reactivos.**

Solución lavadora de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Disolver 20 g. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 1 lt. de agua y agregar 1 a 2 g. de  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc.

Solución de cinconina.

Disolver 125 g. de cinconina en 30 ml. de  $\text{HCl}$  1:1.

Solución lavadora de cinconina.

Diluir 30 ml. de la solución anterior en 1 lt. de agua.

**Determinación.**

Colocar 2 g. de la muestra de acero que contenga más de 5% del W o 5 g. para muestras que contengan menor cantidad, a un vaso de precipitados de -- 400 ml., utilizar un vaso liso sin graduación, debido a que el  $\text{H}_2\text{WO}_4$  tiende a pegarse a las paredes del vaso. Tapar bien el vaso y agregar 50 ml. de  $\text{HCl}$  conc., calentar ligeramente. Cuando la descomposición haya sido -- realizada completamente, retirar el vaso del calentamiento y lavar las paredes. Adicionar gradualmente 10 ml. de  $\text{HNO}_3$  1:1. Efectuar una digestión a  $100^\circ\text{C}$  agitando, hasta que el  $\text{H}_2\text{WO}_4$  de color amarillo brillante se encuentre libre de partículas negras. Diluir hasta 150 ml. y agregar 5 ml. de la solución de cinconina y una pequeña cantidad de pulpa de papel. Efectuar una digestión a  $90$  ó  $95^\circ\text{C}$  durante 30 min. o más con agitación. Si el contenido de W es menor del 2% entonces dejarlo reposar durante 18 ó 24 hr. En aceros con altos contenidos de Mo, dejar reposar durante 36 hr. Decantar y lavar la solución completamente en un papel filtro de cenizas que -- contengan una pequeña cantidad de pulpa de papel. Lavar por decantación --

con 2 ó 3 partes de lo que equivale a 30 ó 40 ml. de una porción de la solución lavadora de la cinconina caliente, pasar el residuo a un papel filtro con solución lavadora de cinconina.

Disolver todo el  $H_2WO_4$  que se haya pegado al vaso, agregando algunas gotas de  $NH_4OH$ ; evaporar justamente hasta sequedad y posteriormente agregar de 2 a 3 ml. de  $HCl$  1:9 y 0.5 ml. de la solución de cinconina. Calentar a ebullición, hacer una digestión en pocos minutos y vaciar sobre el filtro. Pasar el papel filtro junto con el residuo a un crisol de Pt tarado y calcinar a baja temperatura, hasta que todo el C se haya eliminado. Agregar 1 ó 2 gotas de  $H_2SO_4$  1:1 y de 1 a 3 ml. de  $HF$  al 48 %. Evaporar a sequedad calcinando a 750 ó 800°C, enfriar y pesar como  $WO_3$  impuro. Agregar -- 4 g. de  $Na_2CO_3$  anhidro y calentar gradualmente hasta que la fusión sea completa. Enfriar, colocar la mezcla fundida en 100 ml de agua y filtrar. Pasar el residuo a un crisol. Calcinar, fundir con 1 g. de  $Na_2CO_3$ , enfriar con 25 ml. de agua. Filtrar y lavar cuidadosamente el crisol junto con el papel y el residuo con agua caliente. Mezclar el filtrado. Nuevamente, - pasar el residuo al crisol y calcinar. Enfriar, pesar y corregir con el residuo obtenido de los 5 g. de  $Na_2CO_3$  y sacar el peso correcto del  $WO_3$  impuro.

Si la combinación de los filtrados presenta un color amarillo, evaporar -- hasta 100 ml. y determinar coloriméticamente Cr, el cual se calcula como  $Cr_2O_3$ .

$$Cr_2 O_3 = 9 Cr (1.4616).$$

Deducir el resultado del peso del  $WO_3$  impuro. Dividiendo la solución en 3 partes iguales. En una alícuota, determinar el  $Mo_2O_3$  por colorimetría. En la segunda alícuota, determinar el V como pentóxido de vanadio, por colorimetría, agregando un tercio del cromato de la solución en comparación a como fué hecha en el ensayo colorimétrico. En la tercera alícuota, separar Sn, Ta, Nb y todos los afines a ellos, mediante una acidificación; - -

adicionando  $\text{NH}_4\text{OH}$  con un exceso moderado y hervir hasta que el olor a amoníaco no sea perceptible. Filtrar, lavar, muy bien con solución lavadora de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  caliente. Calcinar y pesar; sumando el peso de los óxidos fundidos en las 3 alcuotas, multiplicando por 3 y restando del resultado total el peso del  $\text{WO}_3$  impuro:

$$W, Z = \frac{(A) (0.793) (100)}{W}$$

En donde :

A= Peso de  $\text{WO}_3$ , corregido, en gramos.

W= Peso de la muestra, en gramos.

#### Métodos Volumétricos.

El W (VI), puede ser reducido hasta W (V) por el Zn y tratado con permanganato. El Cd, puede ser utilizado en el lugar del Zn y la amalgama de Pt es utilizada para llevar a cabo la reducción a el estado de oxidación (III). El W, puede ser precipitado como el oxanato con la oxima determinada volumétricamente. Si el W es precipitado como  $\text{CaWO}_4$  el Ca, puede ser determinado por titulación quelatométrica con EDTA.

Existen otras posibilidades para determinaciones volumétricas. Ninguno de los métodos de titulación, sea cual fuere, son aceptados como estandar y por ello todos pueden ser cuestionables, unos debido a las interferencias y los otros debido a los estados de oxidación tan inciertos que se utilizan (17).

#### Métodos Colorfmetricos.

El método colorimétrico es recomendable para determinar trazas por debajo de los límites en los cuales los métodos gravimétricos son apreciables. Para la determinación de trazas, es importante tomar en cuenta dos reactivos de bastante importancia. El tiocianato como un agente reductor y el ditiol. Los métodos más modernos son mucho más sensi

tivos. El Mo, reacciona con el ditioi y puede favorecer despúes la determinación del W (7).

#### Determinaciones con tiocianato.

El tratamiento de una solución de W (VI) con HCl, SCN y un agente reduc - tor adecuado tal como el  $\text{SnCl}_2$ , da como resultado la formación de un pre - cipitado de color amarillo tenue; la especie colorida es un complejo de - tiocianato de W (VI), el cual no está aún exactamente identificado (4).

La reducción del W (VI) con el  $\text{SnCl}_2$  en una solución de HCl concentrado - 9 M., nos da una especie incolora o de un color azul brillante de W (V). La dilución de la solución con agua a una acidez menor de 6 M. forman una especie de color amarillo, apareciendo un complejo de cloruro. La adi - ción de SCN a una solución 6 M. de HCl de esta especie amarilla, nos da - como resultado una coloración con una absorbancia máxima a lon 510 nm. Co - mo un estandar, tenemos que; el cambio de color y la máxima absorbancia - llega a ocurrir hasta aproximadamente 400 nm. En los otros casos, la adi - ción del SCN sobre la solución de un ácido fuerte de la especie azul bri - llante, resulta en la rápida formación del complejo de tiocianato de W, - de color amarillo, el cual tiene una absorbancia de aproximadamente 400 - nm. Inicialmente la reducción del W con el  $\text{SnCl}_2$  en una solución de HCl débil, que probablemente nos podrá dar un W de color azul (V o VI), el - - cual también solamente reacciona ligeramente con el SCN. Esto es escen - cialmente el W (VI) presente en forma de reactivo al inicio del procedi - miento. Como un tungtato es una solución ligeramente básica o como un - complejo, en una solución de ácido tartárico. Las soluciones ligeramen - te ácidas, son poco satisfactorias, debido a que contienen ácidos u oxi - dos tungsticos coloidales o poliméricos. El  $\text{SnCl}_2$ , es el agente reductor más utilizado convenientemente (6).

Los fluoruros y los nitratos, inhiben el desarrollo de la coloración; - los fosfatos no presentan interferencia. La velocidad de desarrollo de - la coloración es constante dentro del intervalo de temperatura que com -

prende los 15 y los 40°C, pero la intensidad final de la coloración depende en gran medida de la temperatura la cual deberá de estar controlada dentro de un margen de  $\pm 2^\circ\text{C}$  (7).

Modernos procedimientos de análisis.

1. Moser y K. Schmidt. Estudiaron la determinación del W en sus compuestos y en el metal por destilación en una corriente de aire cargado de vapores de  $\text{CCl}_4$  (8). Sometían a la acción de esta corriente diversos minerales de W, el mismo  $\text{H}_2\text{WO}_4$  fuertemente encandecido y aún de filamentos dúctiles de W y en todos los casos consiguieron la separación cuantitativa por destilación, en un tiempo mínimo que presenta una considerable abreviación con respecto a los demás métodos clásicos. Más tarde, los mismos investigadores aplicaron el método con éxito al acero al W y al FeW.

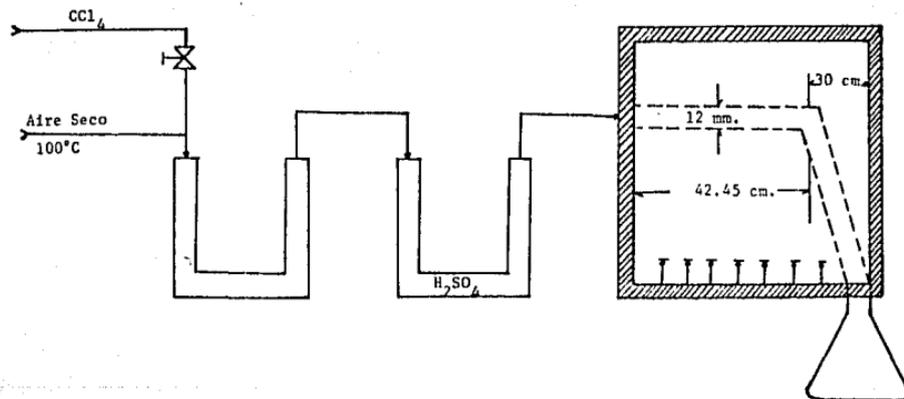
El aparato consta simplemente de un gasificador, un tubo de combustión instalado en el correspondiente horno y un recipiente condensador (15).

El gasificador consiste de un tubo en "U", atravesado por la corriente de aire calentado a  $100^\circ\text{C}$  al baño maría y con la rama de entrada provista de un embudo de llave, tubo de Br, cargado de  $\text{CCl}_4$ . La segunda rama del tubo en "U", comunica con un segundo tubo en "U" que contiene unas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; de aquí pasa la corriente de aire al tubo de combustión. El  $\text{CCl}_4$  se deja gotear graduando la llave, al paso de la corriente de aire seco, de modo que queda totalmente vaporizado. Si se quiere trabajar sólo con aire seco, se cierra la llave de  $\text{CCl}_4$ ; así mismo es posible trabajar con un gas distinto al aire. El horno de combustión es de 7 mcheros y provisto de tejas de tierra refractaria.

Como condensador se emplea un matraz de Erlenmeyer que abraza casi por completo la rama descendente del tubo de combustión.

Aplicando este método de disgregación a los minerales de W, se presenta la complicación del arrastre del Fe, también volatilizado en forma de  $\text{FeCl}_3$ . Si el condensador contiene un ácido mineral, como el  $\text{HCl}$  ó  $\text{HNO}_3$ ; los cloruros de W se hidrolizan rápidamente, quedando en disolución el  $\text{WO}_3$  (15).

## DETERMINACION DEL TUNGSTENO (W) POR DESTILACION.



## 2. Compuestos del Tungsteno.

### a. Hexacarbonil-tungsteno.

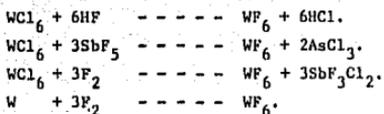
Puede ser preparado con un rendimiento mayor del 90% mediante la reducción del Al con el  $WCl_6$  en eter anhidro, a una presión de aproximadamente 1 atm. a 70°C. Esta es purificada por sublimación o por destilación de vapor. Desde un compuesto incoloro hasta un sólido blanco, el  $WCl_6$ , sufre una de composición más allá del punto de fusión, 150°C, aunque es sublimado en vacío. Este es un compuesto monomérico con valencia cero, una presión de vapor relativamente baja, 0.1 mm. de Hg, a 20°C y de 1.2 mm. de Hg a 67°C, esta es bastante estable en el aire, agua o ácido, pero se descompone mediante una base fuerte y es atacada por los halógenos. El  $WCl_6$  es ligeramente soluble en solventes orgánicos, pero insoluble en agua; se utiliza principalmente como aditivo lubricante, tintas, pigmentos y catálisis que actualmente se encuentran en investigación (4).

### b. Haluros de tungsteno y oxihaluros.

El W, forma haluros binarios mediante la oxidación completa que se lleva a cabo entre los estados de oxidación (II) y (VI). Los oxihaluros también se forman por la oxidación del estado de oxidación (V) y (VI). En general los compuestos halogenados de W, reaccionan fácilmente con el agua y el  $O_2$  del aire y también pueden ser tratados en atmósfera inerte; todos ellos son compuestos coloridos, sólidos (5).

### c. Fluoruros.

El  $WF_6$ , es un gas incoloro, con una gravedad específica de 12.9, con respecto al aire a 17.5°C, se condensa en un líquido que presenta un color amarillo pálido y a 25°C se forma un sólido blanco; esto puede ser preparado inicialmente mediante el tratamiento del HF,  $AsF_3$  o mediante el  $SbF_5$ , con el  $WCl_6$  o directamente mediante la fluoración del W (52).



La fluoración directa del W puro se lleva a cabo en un sistema de flujo a la presión atmosférica a una temperatura de unos 350 a 400°C, el cual es un procedimiento bastante conveniente. El  $\text{WF}_6$  es extremadamente inestable en presencia de humedad y es completamente hidrolizable para producir  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (3).



El  $\text{WF}_6$ , se disuelve en benceno o en ciclohexano, mediante el cual se obtiene una coloración de tipo rojo-brillante; con el dióxano se obtiene una coloración rojo-pálido y con el éter se observa un color café violeta (5).

Pentafluoruro de tungsteno.

El  $\text{WF}_5$ , es un sólido no volátil, higroscópico de color café-rojizo. Este compuesto se prepara en pequeñas cantidades mediante la reducción del hexafluoruro con el  $\text{PF}_3$ , en presencia de un líquido anhídrido de HF (3).

Oxitetrafluoruro de tungsteno.

Este compuesto presenta formas plateadas incoloras con un punto de fusión de 110°C y un punto de ebullición de 187,5°C. Se prepara mediante la acción de una mezcla de fluoruro y  $\text{O}_2$ , conocido como fluoración sobre un metal a una temperatura elevada. El compuesto formado es extremadamente higroscópico y se descompone dando  $\text{H}_2\text{WO}_4$  en presencia de agua (11).

d. Cloruros.

Hexacloruro de tungsteno.

Este compuesto es un sólido cristalino de color azul negro, cuyo punto -- de fusión es de 275°C y con un punto de ebullición de 346.7°C, se prepara mediante la clorinación directa del W puro, en un sistema de flujo a presión atmosférica a una temperatura de 600°C. El  $WCl_6$  es muy soluble en  $CS_2$ , pero se descompone fácilmente en agua dando como resultado  $H_2WO_4$  y el  $WCl_6$  es reducido fácilmente por el  $H_2$  hasta los haluros bajos y finalmente hasta el mismo metal (4).

#### Pentacloruro de tungsteno.

Sólido delicuescente cristalino de color negro con un punto de fusión de 243°C y cuyo punto de ebullición es de 275.6°C. Es muy poco soluble en  $CS_2$ . Sin embargo, si se descompone en agua dando un óxido de color azul. Las propiedades magnéticas indican que el  $WCl_5$  puede contener en estado sólido un grupo trinuclear pero estas estructuras aún no están bien definidas. El  $WCl_5$ , puede prepararse mediante la reducción del  $WCl_6$  con el P rojo (11).

#### Tetracloruro de tungsteno.

Este compuesto se obtiene como un sólido cristalino delicuescente que se descompone debido al sobre calentamiento. Es diamagnético y puede ser -- preparado mediante la reducción de un gradiente térmico del  $WCl_4$  con Al (5).

#### Dicloruro de tungsteno.

Este compuesto es un polvo amorfo, que se forma en racimos o en forma de ramilletes y puede ser preparado mediante la reducción del  $WCl_6$  con el Al en una mezcla de tetracloraluminato de Na (3).

#### Oxitetracloruro de tungsteno.

Este compuesto es un sólido cristalino de color rojo con un punto de fusión de 211°C y con un punto de ebullición de 327°C. Es soluble en  $CS_2$

y se descompone en  $H_2WO_4$  mediante el agua. Puede prepararse insuflando - con  $SOCl_2$  o mediante el  $WO_3$  y purificado posteriormente después de la evaporación por sublimación (5).

Oxitricloruro de tungsteno.

Este compuesto es un sólido de color verde que se prepara mediante la reducción del tetracloruro óxido de tungsteno con el Al en un tubo cerrado y perfectamente sellado a una temperatura entre 100 y 140°C (4).

e. Bromuros.

Hexabromuro de tungsteno.

Es un compuesto que se presenta en forma de cristales de color azul-negro con un punto de fusión de 232°C y se forman mediante el intercambio de la reacción metálica entre  $WCl_6$  con el  $BBr_3$  (11).

Pentabromuro de tungsteno.

Este es un compuesto que se presenta en forma de cristales de color violeta-café, con un punto de fusión de 276°C y cuyo punto de ebullición es de 333°C. Es extremadamente sensible cuando se le mezcla. Se prepara mediante la acción de los vapores de bromuro con el W a 450 ó 500°C (5).

Tetrabromuro de tungsteno.

Este compuesto es un cristal ortorrómbico de color negro, se forma mediante la reducción con un gradiente térmico de el  $WBr_5$  (3).

Tribromuro de tungsteno.

Este compuesto se prepara mediante la acción del bromuro sobre el  $WBr_2$  -

diante la utilización de un tubo sellado a  $50^{\circ}\text{C}$ . Es un polvo de color negro térmicamente estable y que es insoluble en agua (3).

**Dibromuro de tungsteno.**

Este compuesto se forma mediante la reducción parcial del  $\text{WBr}_5$  con el  $\text{H}_2$ , es un polvo de color negro que se descompone a  $400^{\circ}\text{C}$  (5).

**Oxitetrabromuro de tungsteno.**

Este es un compuesto que se presenta en forma de agujas delicuescentes de color negro. Punto de fusión de  $227^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición  $327^{\circ}\text{C}$ . Se forma mediante la acción del  $\text{CBr}_4$  sobre el  $\text{WO}_2$  a  $250^{\circ}\text{C}$  (11).

**Oxidibromuro de tungsteno.**

Este compuesto se presenta en forma de cristales de color rojo brillante. Se forma haciendo pasar una mezcla de  $\text{O}_2$  y bromuro sobre el W a  $300^{\circ}\text{C}$  -- (4).

**f. Yoduros.**

**Tetrayoduro de tungsteno.**

Este compuesto es un polvo de color negro que se descompone fácilmente -- mediante la acción del aire. Se prepara mediante la acción del HI concentrado sobre el  $\text{WCl}_6$  a  $100^{\circ}\text{C}$  (11).

**Triyoduro de tungsteno.**

Este compuesto se prepara mediante la acción del yoduro con el hexacarbonyl tungsteno en un tubo sellado a  $120^{\circ}\text{C}$  (3).

### Diyoduro.

Este compuesto se obtiene en forma de un polvo café, con una gravedad específica de 6.79, se puede preparar mediante la acción del HI anhidro sobre el  $WCl_6$  a 400 ó 500°C. Las investigaciones realizadas, muestran que si es factible su existencia, debido a que el  $WO_2I_2$  es estable, entonces este compuesto si es posible de poderse preparar (52).

### Oxidiyoduro de tungsteno.

Este compuesto se prepara calentando una mezcla de W en forma de  $WO_3$  con un exceso de yoduro con un gradiente de temperatura de 500 a 700°C durante 36 horas (4).

### g. Oxidos, Acidos y Sales.

#### Oxidos.

Los óxidos de W, forman una serie de fases ordenadas, todas bien definidas, las cuales precisan que se les asigne fórmulas estequiométricas.

La composición de los oxidos de W es muy estable, sin observar algún cambio en su estructura cristalina (14).

#### Trióxido de tungsteno.

Este compuesto es un polvo de color amarillo. Debido a la pequeña disminución en el contenido de  $O_2$  le produce un pequeño cambio en la coloración. Es tetragonal a una temperatura de aproximadamente 700°C.

Este es el óxido más importante y es el material del cual es parte para la producción del polvo de W. Es reducido hasta por el C a una temperatura aproximada de 1050°C y mediante el  $H_2$  a una temperatura menor de --

650°C. A bajas temperaturas se forman óxidos intermedios (3).

El  $WO_3$  es insoluble en agua y en soluciones ácidas, excepto en HF, pero - nos dan tungstatos con los alcális fuertes.



Cuando se calienta en una atmósfera de HCl, el  $WO_3$  es completamente volatizado a una temperatura aproximadamente de unos 500°C, formándose el  $WO_2Cl_2$  (14).

Dióxido de tungsteno.

Este compuesto es un polvo que se forma mediante la reducción de  $WO_3$  con el  $H_2$  a una temperatura de 575 a 600°C. Generalmente, este óxido se obtiene como un producto intermediario en las reducciones del  $H_2$  con el  $WO_3$  para obtener el metal puro. En la reducción, primero se forma un óxido de color azul, posteriormente se forma un óxido de color café que es el  $WO_2$ . La composición del óxido azul durante muchos años aún fué muy dudosa. Sin embargo, actualmente se ha resuelto que estos se forman como productos intermediarios de los siguientes óxidos:  $W_{20}O_{58}$  y el  $W_{18}O_{58}$ . Estos también se pueden preparar mediante la reacción del W con el  $WO_3$  (52).

h. Aleaciones de tungsteno.

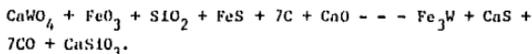
Entre éstas sólo tienen importancia en la industria aquellas aleaciones - que se forman con el Fe (4).

Ferrotungsteno.

Si se funde  $H_2WO_4$  ó minerales puros de W con C y Fe en el horno eléctrico, según las proporciones adicionadas se pueden obtener aleaciones con

diversos contenidos. En la preparación del FeW, se parte muchas veces - directamente de los minerales de W; de los cuales se utiliza el Fe que - contienen. Sin embargo en casos especiales se utiliza también el  $H_2WO_4$  para la preparación de esta aleación (51).

Los procedimientos aluminotérmicos, que parecen especialmente apropiados para la preparación del FeW exento de C, no ha alcanzado en la industria importancia alguna, pues lo mismo que en la fabricación del W, existe el peligro de la contaminación por el Al y además de que el método es muy costoso. De igual modo los procedimientos electrometalúrgicos, en los cuales se utilizan los hornos de inducción, se emplea el WC como cátodo y el acero fundido como ánodo y encima de este último se encuentra el electrolito formado por un baño de  $WO_3$  y  $Mg_3(AlO_3)_2$ , se han introducido tan poco en la industria como los procedimientos electrotérmicos -- en los cuales se llega a la reducción de los minerales de W con el FeSi (23). Es interesante el procedimiento de A. Miesken, adquirido por la Ampere Gesellschaft, de Berlín, según el cual se obtiene el FeW de la scheelita en el horno eléctrico añadiendo Fe en forma de sulfuro y al mismo tiempo alguna sustancia para retener la cal. El proceso químico está representado por (24).



El FeW destinado a la industria del acero contiene en general 81.83% de W.

El procedimiento utilizado en mayor escala en la industria en la preparación de estas aleaciones partiendo de los minerales de W el cual consiste en la reducción en el horno eléctrico mediante el C, con la adición de fundentes cuya naturaleza y cantidad se regulan teniendo en cuenta la composición química del mineral. Según las prescripciones vigentes, el FeW debe tener como máximo el siguiente análisis: (26).

Sn	Cu	Ni	Mn	Si	As	P	S	C
0.75	0.1	0.05	1.0	0.75	0.03	0.05	0.05	0.75 (Σ).

Estas precipitaciones son muy difíciles de cumplir; además de atender a las adiciones hay que conducir los hornos de un modo adecuado a la naturaleza del mineral (26).

#### i. Tungstatos.

Los más comunes son los tungstatos neutros y los ácidos de fórmulas complejas. Las sales normales derivan del  $H_2WO_4$ , a cuya fórmula corresponden los tungstatos de los metales alcalinotérreos y pesados. Los alcalinos, además de los normales producen metatungstatos y paratungstatos (4). Las sales de interés industrial son :

##### Tungstatos de sodio.

El tungstato neutro, se obtiene disolviendo  $H_2WO_4$  en NaOH o en  $Na_2CO_3$  - conc. y cristalizando la lejía o por fusión de la mezcla del  $WO_3$  o de la wolframita pulverizada con  $Na_2CO_3$ ; en este último caso el residuo se lixivia con agua, se evapora a sequedad para insolubilizar la sal ácida que se haya podido formar y finalmente se lixivia nuevamente con agua - caliente y se cristaliza la lejía final resultante (3).

##### Tungstato de calcio.

El  $CaWO_4$ , se encuentra en la naturaleza constituyendo el mineral scheelita y artificialmente se obtiene por la doble descomposición entre el  $Na_2WO_4$  y una sal soluble de Ca; se emplea en la obtención de tintas (4).

### Tungstato bórico.

Este compuesto se prepara mediante la doble descomposición entre el  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  y el  $\text{BaCl}_2$  o por fusión de éstos en presencia de  $\text{NaCl}$ , se emplea con el nombre de blanco de W en la confección de las acuarelas y de las pinturas al óleo finas, así como en litografía y estampados de tejidos sobre fondo negro (11).

### Tungstato tungstico.

Este compuesto se conoce de igual manera como azul de W. Tiene la particularidad de formar sales dobles con los tungstatos alcalinos, que responden a la fórmula general,  $(\text{WO}_3)_n - \text{WO}_2 - \text{M}_2\text{O}$ , en donde M representa al metal alcalino, variando n, según Travers (4), desde 1 a 7. Se prepara mediante la reducción de los tungstatos alcalinos, ya sea neutros o ácidos con el  $\text{H}_2$  o con el Sn; habiéndose propuesto también la fusión del  $\text{WO}_3$  con el  $\text{H}_3\text{BO}_3$  seguida de la reducción electrofítica (3).

### Bronces o purpurinas de tungsteno.

Estos compuestos, forman un grupo particular de los derivados de este metal. Son compuestos de un álcali con el anhídrido tungstico y se llaman bronces en razón de su apariencia metálica. Se obtienen generalmente, por la reducción de los tungstatos alcalinos por vía húmeda o seca y según el álcali contenido se llaman de sodio, potasio o de litio y bronces alcalinos mixtos. Son compuestos de hermosa coloración y magnífico brillo metálico, son bastante resistente a los ácidos y álcali, son disueltos por el  $\text{NaClO}_4$ , la solución amoniacal de  $\text{AgNO}_3$ , descompone estos bronces con la separación de la Ag y el  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (3)

### J. Sulfuros.

#### Disulfuro de tungsteno.

Aunque existe en la naturaleza, generalmente se prepara mediante el calentamiento del polvo de W con el S a  $900^\circ\text{C}$ . Es un polvo suave de color negro-grisáceo; relativamente inerte e inactivo, con una gravedad específica

ca de 7.5, es relativamente insoluble en agua, HCl, álcali y en los solventes orgánicos o aceites y se descompone en caliente con agente oxidante - fuerte, por ejemplo; el agua regia,  $H_2SO_4$  conc.,  $HNO_3$ , en el aire caliente o en presencia de  $O_2$ , produciendo en dichas reacciones el  $WO_3$  (24).

El  $WS_2$  en forma adherente blando forma una capa continua sobre una variedad de superficies logrando con ello se adquieran buenas propiedades de lubricación, similares a las del  $MoS_2$  y el grafito (14).

#### Trisulfuro de tungsteno.

Este compuesto es un polvo de color café-chocolate, muy poco soluble en - agua fría, pero forma una solución coloidal de buena calidad con el agua caliente. Se prepara mediante el tratamiento de un triotungstato de un metal alcalino con HCl. El  $WS_3$  es soluble en carbonatos alcalinos e hidróxidos - (52).

#### k. Carburos de tungsteno.

El W y el C, no coexisten sin formar carburos. Análiticamente sólo se ha demostrado la existencia del carburo en la forma WC y por ensayos de equilibrio la existencia del  $W_3C$ , el cual no se ha aislado, lo mismo que el  $W_2C$ ; la existencia de otros carburos es solamente probable.

El carburo de tungsteno en la forma de WC, es un polvo de color gris de Fe y se presenta en forma de cristales cúbicos, más duro que el cuarzo, difícilmente fusible y por fusión se descompone en  $W_3C$  y C. Sólo es atacado lentamente por el  $HNO_3$  y el  $H_2SO_4$  oxidándose al aire da como resultado la formación del  $CO_2$  y del  $WO_3$ .

#### l. Nitruros.

Estos compuestos son completamente similares a los carburos. Aunque el  $N_2$  no reacciona directamente con el W, los nitruros, pueden prepararse a partir del calentamiento del W con  $NH_3$ . Las dos fases que se forman, son el  $W_2N$  y el WN.

### M. Boruros.

El  $W_2B$  y el WB, se preparan calentando bajo presión al W y al B. El  $W_2B_5$ , se prepara a partir del calentamiento del  $WO_3$ , grafito y del BC en vacío. Los boruros del tungsteno, son extremadamente duros y exhiben una conductividad eléctrica cercana a la de los elementos metálicos. Actualmente, la formación de las fases del WB, pueden utilizarse en la manufactura de los filamentos de B para los compósitos estructurales en los vehículos espaciales y en general para las máquinas de volar.

### VII.- Aplicaciones.

Ya en los tiempos antiguos se observó que aleado con el Fe, daba como resultado un acero de alta calidad y de características muy especiales, se pensó que, como el Fe no perjudica al W, entonces lo más práctico era reducir el mineral más importante, la wolframita, compuesta en su mayor parte de  $WO_3$  y FeO, para obtener FeW (14). El punto de fusión de esta aleación es mucho más bajo que el del W puro 2300 a 2500°C, se disuelve con rapidez en el baño de acero. Es conveniente eliminar antes los elementos nocivos, por ejemplo el S, P, As y los metales innecesarios dejando reducido sus contenidos a unos valores mínimos, lo que no se puede conseguir con todos los minerales por separación mecánica únicamente (51). Por el contrario, en el tratamiento de los minerales por vía húmeda se puede separar W metálico en polvo, con el grado de pureza deseado. Para evitar que al añadir este polvo al acero se queme en la parte sobre la superficie del baño se aglomera en trozos que se disuelven con la misma facilidad que el FeW, razón por la cual las fábricas de acero lo utilizan actualmente en forma del aglomerado. Recientemente en los Estados Unidos se emplea la scheelita en algunos casos, pero en el baño se debe poner siempre un agente de tipo reductor, por ejemplo el Si. Casi todo el W, aproximadamente un 85% se destina a la industria del acero, cerca del 8% en forma de WC el resto, en forma de metal puro a la electrotécnica, donde se aplica a causa de su elevado punto de fusión. En su forma metálica se utiliza en todos los casos donde se requiere resistencias a temperaturas muy elevadas, en el caso de filamentos incandescentes y de lámparas eléctricas, para hilos y chapas en radio técnica para

lámparas eléctricas, para hilos y chapas en radio técnica para contactos eléctricos, para bujías de ignición, etc (20). El W metálico en polvo químicamente puro, obtenido por vía húmeda se toma como punto de partida para la fabricación de hilos y chapas. Los compuestos que se encuentran en el mercado, el hidrato del ácido tungstico, el anhídrido tungstico y el paratungstato amónico sirven de ordinario como productos intermediarios para la obtención del W metálico en polvo (23).

El principal uso del W es en los aceros aleados para herramientas de corte; muchas aleaciones ferrosas contienen más del 20% del W, lo cual le facilita al acero tener una buena resistencia a altas temperaturas y adquirir buena dureza, resistencia al desgaste formando carburos en los aceros (21).

Las características más importantes es que mantienen el ángulo de la herramienta de corte en buenas condiciones trabajándose a temperaturas muy por encima de las temperaturas ordinarias de las herramientas de acero al C. Esta es una propiedad conocida como endurecimiento al rojo. El W, en aceros generalmente trabajados en caliente retienen una dureza considerable por encima de los 600°C, mientras que los aceros al C ordinario generalmente, se utilizan para temperaturas por encima de los 400°C (23).

El otro uso principal del W se refleja en la industria del carburo, en el cual se consumen grandes cantidades en la forma de WC para herramientas de corte y en superficie resistentes al desgaste (26). También se utiliza en tachones de los neumáticos, con el fin de mejorar la tracción automovilística en la rodada en frío o en superficies lisas. El WC generalmente, es cementado con una matriz de tipo blanda, tal como el Co, esta puede ser utilizada sola o mediante combinaciones con otros carburos duros, tales como Ti y el Ta (21).

El uso más predominante del W es en los filamentos de las lámparas incandescentes, en todos los bulbos de luz eléctrica para el hogar como parte escen-

cial, en pequeños rollos finos, los calentadores para tubos de vacfo. Sin embargo, estos usos aunque son muy importante, cuentan también con una cantidad relativamente pequeña de una proporción total del W consumido. Una aplicación que requiere de una gran resistencia al calor y a la erosión son las gargantas de los combustibles sólidos de las máquinas de los cohetes.

Junto a los dos usos principales a que se destina el W en los cuales juega un papel predominante, sus compuestos tienen numerosas aplicaciones en otras ramas de la técnica. Como colores de gran poder cubrientes, se emplean el  $\text{BaWO}_4$  de un blanco deslumbrante y lo mismo el blanco de  $\text{ZnWO}_4$ .

En el arte cerámico, con la ayuda del  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , se obtiene por fusión un color amarillo fluorescente. El  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  se emplea muchas veces para impregnar tejidos y otras materias a fin de hacerlas incombustibles. Con el extracto de palo de campeche y solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  se obtienen buenas tintas negras. Los ácidos de Si y fosforo-tungstico, se emplean como reactivos en el análisis de los alcaloides (19).

El efecto usual del W es incrementar la dureza y resistencia a la oxidación y a la corrosión.

Los materiales de tungsteno pueden estar divididos bajo cuatro excelentes -- clases, dependiendo de sus usos a saber (21):

1. Como carburo en materiales de uso resistentes al corte, soldadura autógena y en varillas con un revestimiento de capa dura con un contenido de 63% del consumo.
2. Como constituyente en las aleaciones de las herramientas de alta velocidad y dados de acero, superaleaciones y en las aleaciones no ferrosas, lo cual representa un 16% del consumo.
3. Productos en molinos fabricados especialmente a base de metal puro, con un consumo de un 16%.

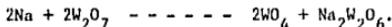
4. Varios productos y compuestos químicos para aplicaciones no metalúrgicas, con la cual se tiene un consumo de un 5%. La dureza del WC a temperaturas mayores de los 1000°C son preferidos en el mercado como metal de trabajo -- para corte en máquinas de herramientas sujetas a un intenso uso de abrasión y para superficies de metales en el conformado y acabado de dados (22). Las industrias de la minería y del petróleo usan cantidades considerables de WC en las puntas de los taladros, en las herramientas de corte de equipos en -- movimientos y en maquinarias para la molienda, es usado ampliamente en mu -- chas partes de la transportación y en equipos eléctricos (4).

Modernas aplicaciones del tungsteno.

Revestimientos electrolíticos.

Para lograr una buena adherencia de la capa de W, es preciso elevar la tempe ratura a más de 900°C y en consecuencia sólo se puede trabajar con electrolit os ácidos por ejemplo: 38% de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , 32% de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , 30% de  $\text{WO}_3$  (23).

El proceso de la separación del w es muy distinto del que ocurre en baño bã- sico, pues la reducción del exceso ácido por el Na elemental originado por -- la acción electrolítica primario ocurre, en la forma siguiente :



y este bronce se descompone después por un efecto puramente térmico, según -- la siguiente reacción :



La conveniente elevación de la temperatura queda limitada por las condiciones del objeto que se trata de revestir. Así, para el Cu, no puede llegar a los- 1050°C. Densidad de corriente de 20 a 80 amperes/dm<sup>2</sup> (24).

Para recubrir el Ni se trabaja a 1300°C, en un baño de 90% de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  y 10% de  $\text{WO}_3$  (23).

Los revestimientos de W sobre el Co y sobre el Fe resultan poco adherentes - La Ag y el Pd, no admiten revestimientos galvánicos de el W; convendrá en - cobrar o níquelar previamente estos metales para asegurar la adherencia del revestimiento (50).

Revestimientos por contacto.

El tungstado por contacto se ha intentado mediante la aplicación de una pasta formada por el  $\text{H}_2\text{WO}_4$  y de un aglutinante orgánico y de someter las superficies metálicas así tratadas a un calentamiento en una atmósfera oxidante, con objeto de expulsar el aglutinante y proceder luego a la reducción del  $\text{H}_2\text{WO}_4$  a metal (23).

Aplicaciones electrotécnicas.

Ya hemos visto que por su elevado punto de fusión y por su baja velocidad de volatilización, es el W el metal más conveniente para manantiales de luz - eléctrica, ya en forma de filamento, ya de electrodos para arco eléctrico. Excediendo el punto de fusión del C en unos 400°C a el punto de fusión del W; los electrodos de C permiten alcanzar temperaturas más elevadas que los del W, dando origen a una mayor densidad luminosa; así, en las lámparas de arco de W no se puede pasar de 30 bujías/mm<sup>2</sup>, mientras que en las del C se llega a 200 bujías/mm<sup>2</sup>. Más ese inconveniente está sobradamente compensado por todas las ventajas inherentes al empleo de los electrodos metálicos y sobre todo por la mayor fijeza y quietismo del arco de W con respecto al del C. Cuatro métodos entran en cuestión a considerar: encendido por ionización encendido por alta tensión, encendido por contacto y encendido por efluvios (50).

Tungsteno y cobre.

El Cu y el W pueden formar mezclas que presentan la elevada conductibilidad-

eléctrica del Cu y cuya dureza viene condicionada por el W. Esto tiene importancia para la soldadura eléctrica por puntos, pues a cada interrupción de la corriente, la chispa de apertura que salta entre la pieza soldada y el electrodo de Cu en la punta reblandece ese extremo, que pronto queda aplastado -- con el consiguiente aumento de superficie de contacto de disminución de la temperatura en el punto, el cual llega a ser insuficiente para depositar la soldadura (24).

#### Tungsteno y plomo.

El W a 1300°C se disuelve en Pb en una proporción del 30%, pero al solidificarse se agregan los dos componentes de la aleación. Para tener aleaciones de Pb y W en estado sólido hay que recurrir a ciertos artificios, por ejemplo: a la adición de Fe finamente repartido antes del calentamiento del crisol. A veces también se saca partido de la incorporación del W en aleaciones de Pb y Sb, para fabricar metales antifricción constituidos por Sb, Cu, Pb y W y otras aleaciones para proyectiles en pequeños calibre (51).

#### Tungsteno y níquel.

Este sistema es industrialmente importantísimo por servir de fundamento para la fabricación de numerosas aleaciones resistentes a los ácidos (52). Estas aleaciones se preparan incorporando el W en el Ni fundido o reduciendo simultáneamente ambos óxidos. Reduciendo el  $NiWO_4$  o a partir del siliciuro de Ni. Cuando se funden los dos metales en horno eléctrico, entre electrodos de C, se evita la formación del carburo por la adición de un poco de óxido de níquel, e inmediatamente antes de la colada se agrega Mg para la desoxidación (50).

#### Aceros al tungsteno.

Se fabrican en crisoles o en hornos Martín (51). La adición del W se realiza en forma de FeW o en la forma del polvo de W. La escasa solubilidad del W en el Fe y el elevado peso específico acarrear el peligro de que el W se sedimente sin alearse. Con un acero de 20% de W en términos medios se han recogido

segregaciones con más del 50%; se contraresta esta tendencia retrasando la adición del W hasta poco antes de la colada, esparciéndolo por la superficie para obligarlo a atravesar en el descenso de toda la carga de acero y agregando óxidos que favorezcan el desprendimiento de gases que contribuyan a la entremezcla. El empleo del FeW suprime automáticamente muchos de los inconvenientes de la incorporación en forma de W puro. Los aceros al W, se destinan principalmente a la fabricación de imanes permanentes y a las herramientas de corte rápido. Cuando se destinan para la fabricación de los imanes, la proporción del W debe ser de 5 a 6 % y la de C de 6%, aproximadamente y es preciso un temple especial. La adición del W al Fe reduce un poco su poder remanente, pero en cambio eleva cuantiosamente la fuerza coercitiva (52).

El tratamiento térmico de los aceros rápidos al W, consiste en calentarlo lentamente hasta 900°C, elevar rápidamente la temperatura a 1300°C y templar en un baño de aceite o de sal. La temperatura del revenido resulta ser de 550 a 600°C y no ocurre pérdida alguna en la dureza a menos de 650°C (50).

Los aceros al W, se aplican también para recipientes sometidos a alta presión, debido a que aunado con la resistencia mecánica, la resistencia química y la resistencia térmica permiten con facilidad que dichos recipientes soporten altas temperaturas y también altas presiones. Si se requiere aumentar la resistencia de estos aceros al ataque de los gases sulfurosos, entonces es necesario aumentar el contenido de C (11).

#### VIII.- Aspecto económico.

##### Generalidades.

Debido a la fluctuación en las reservas de las metras primas en la policía de la administración de servicios generales, CSA, los precios del W en el transcurso de los últimos 25 años han tenido una gran variación (4). La CSA, ha redefinido estas reservas calculadas aproximadamente en 26 810 tons. métricas, de las cuales los Estados Unidos han cubierto gran parte de este suministro durante los últimos años. El mercado, relativamente estable y la disminu

ción que ha tenido la influencia de la GSA para el aprovechamiento de la atmósfera en el desarrollo de nuevas minas y la expansión de facilidades, han tenido gran prioridad en el incremento para la capacidad de la producción en los E.U., desde las 4900 tons. en 1976, hasta un aprovechamiento de una proyección de las 12 065 tons. en 1985 aproximadamente el 20% de la capacidad mundial - - (26).

Los principales requerimientos de W en los E.U. en el año 2000, se estima que serán de 23 130 tons., las cuales representan un grado de crecimiento anual de 4.5%. Para el resto del mundo, se predice que será de 62 240 tons., lo cual representa un crecimiento anual del 3.2 %. La mayor área de desarrollo se estima podrá ser en las herramientas de corte, resistentes al desgaste y en aplicaciones de revestimientos duros (37).

Condiciones comerciales de los minerales de tungsteno.

Entre los fabricantes alemanes de FeW y los importadores de minerales del Asfa oriental, asociados en Hamburgo, Bremen, se convinieron en 1929 las siguientes cláusulas de calidad para los minerales de todas las procedencias (38).

Las clases comerciales usuales de minerales tienen un mínimo de 65% de  $WO_3$ , un contenido máximo de 1.5% de Sn y un contenido máximo de 0.2% de As.

Cuando la remesa discrepe en cuanto a calidad y contenido no puede ser inmediatamente rechazada por el comprador, a no ser que la proporción del  $WO_3$  sea inferior a 55% o la proporción de As superior al 2%. En los demás casos el vendedor otorgará estas bonificaciones. Con respecto al contenido del  $WO_3$ : cuando la proporción sea inferior a 65%, por cada 1% por debajo de 65% y hasta el 60% inclusive, será de 3 dólares; por 1% por debajo de 60% hasta 55% inclusive, será de 6 dólares, por unidad de  $WO_3$  en la tonelada de 1 016 Kg., por peso seco neto; fracciones a prorrata.

En el caso de que la proporción sea inferior a 55% se reconoce al comprador el derecho de rechazar la mercancía. En este caso puede además exigir la inmedi

ta entrega de una partida de clase comercial usual en sustitución de la rechazada; en caso de que no se llegue a acordar la aceptación de la partida con una bonificación convenida.

Con respecto al Sn. Cuando la proporción exceda de 1.5% hasta el máximo de 1.6%, el comprador no tiene derecho a reclamación alguna, pero el vendedor -- pagará al comprador por cada 1/100% de exceso, por encima de 1.5%, 2 dólares por unidad de  $WO_3$  en la tonelada de 1 016 Kg., por peso seco neto; fracciones a prorrata.

Con respecto al As. En caso de que la proporción se exceda de 0.2%, el comprador tiene derecho a las siguientes bonificaciones; por encima de 0.25% y hasta 0.3% inclusive, 6 dólares; por encima de 0.3% y hasta 0.7% inclusive, -- será de 9 dólares, por unidad de  $WO_3$  y tonelada de 1 016 kg. por peso seco neto; por cada 1/20% por encima de 0.7% la bonificación será de 3 dólares más -- por unidad de  $WO_3$  en toneladas de 1 016 kg. peso seco neto (38).

Cuando el análisis dé un valor superior a 0.20%, deberá recomendarse un segundo análisis se repartirá entre ambos interesados.

Cuando la proporción del 2% de As se exceda se reconoce al comprador el derecho de seleccionar la mercancía. En tal caso, puede además exigir la inmediata entrega de una partida de género de calidad correcta en substitución de la partida rehusada, a no ser de que se acuerde la aceptación de esta con una bonificación a convenir. El comprador queda autorizado para hacer constar que el pago de la factura tiene contempladas las bonificaciones otorgadas (45).

Relación entre suministro y demanda.

Componentes del suministro.

Los componentes del suministro del W doméstico de los Estados Unidos tienen -- una gran relación entre materiales primarios y secundarios para la producción exportando los excesos que se encuentran registrados en los depósitos de las

reservas, importaciones y las industrias comunes. Durante el periodo comprendido entre los años 1959 a 1979, los E.U. suministraron un promedio de 25 millones de libras del metal, lo cual significa que suministró desde 14,8 millones de libras en 1959 hasta 38 millones en 1974 y en 1979 (4).

La producción mundial y los precios en 1979 continuaron siendo elevados. Los factores para la estabilización de los precios con los depósitos de las reservas en los E.U., es por Mailland, China, la cual continua siendo el principal productor de la mayor cantidad del W, realizando una investigación se estima que produce el 22% de la producción mundial (37).

En 1979, los principales embarques de W doméstico fueron de 6.6 millones de libras, lo cual representa un 18% del suministro de los E.E.U.U., más el 97% de los embarques se llevaron a cabo desde cuatro minas en operación. Las otras mejores fuentes de suministro en 1979 fueron las importaciones de concentrados y de productos intermediarios para el consumo 38%; exceso en la administración de los depósitos de reservas 13% y la industria común 22% (38).

Las importaciones de concentrado y de sus productos intermediarios para el consumo se incrementaron en un 23% en 1979, los cuales totalizaron 14.5 millones de libras del contenido de W (39).

Los exportadores de mayor importancia de concentrado son Canadá, con 28.6%, Tailandia 11% y Mailland, China con 10% (42).

Durante el periodo de 1959 a 1979 la importación neta realizada mediante un porcentaje de consumo fué de menos del 13% en 1961 aún porcentaje mayor del 66% en 1973 (39).

Los E.U. consumen aproximadamente el 20% de la producción mundial del concentrado estimado. Los otros mejores consumidores son los países con una economía en el mercado: Austria, Francia, Japón, Suiza, Alemania Occidental y el Reino Unido más los países del tercer mundo, los cuales se considera que con-

sumen aproximadamente el 45% del concentrado mundial estimado (41).

El consumo de trazas de W con bajos contenidos se inició a partir de 1975 y tiene importancia relevante con respecto a los bajos contenidos desde 1973. La producción minera disminuye en un 58% desde 1950 hasta 1981 considerando los minerales con bajos contenidos de W. Los precios se abaten en un 35%, principalmente durante el segundo y último cuarto del año de 1975 (47).

Durante 1982, más del 95% de la producción doméstica del W, se obtuvo de cinco minas en operación en los E.U.: Dos localizadas en California, dos más en Nevada y una en Colorado (48).

Datos que cubren la demanda doméstica.

La información para la producción doméstica del W, es proporcionada por el departamento de minas, mediante tres puntos de vista escogidos de manera aleatoria; estas clasificaciones se realizan de la siguiente manera: Menas de W y concentrado, W concentrado y productos de W. De las 48 operaciones cada clasificación se encuentra definida y representa el 100% del total de la clasificación (41).

Legislación y programas del gobierno.

La administración general de servicios, GSA, y la oficina de transacciones de la acumulación de las materias primas y otros productos, para hacer frente a la escasez, continúan transpasando los excedentes de las reservas acumuladas de los concentrados de W, basado en el cierre mensual convenido (4).

Con un ofrecimiento regular de un exceso de concentrado, el cual representa -- una venta a razón de 600 000 lbs. de W por mes, de las cuales 45 000 lbs. son destinadas para el consumo doméstico y 150 000 lbs. para la exportación. Adicionalmente se cuenta con un ofrecimiento complementario, el cual está representado por una cantidad de 400 000 lbs. por mes; de las cuales 300 000 lbs. se destinan para el consumo doméstico y las otras 100 000 lbs para la exporta-

ción. A partir de Octubre através de varios años, las cantidades ofrecidas mensualmente han sido divididas mediante un concentrado de grado regular de 300 000 lbs.; de las cuales 225 000 lbs. han sido destinadas para el consumo doméstico y 75 000 lbs. para la exportación (43). El ofrecimiento suplementario ha sido reducido hasta 200 000 lbs.; de las cuales 150 000 lbs. se han -- destinado al uso doméstico y las restantes a la exportación. Como un resultado del ofrecimiento regular y complementario las ventas del concentrado totalizan 762 003 lbs. de W; de las cuales 218 458 lbs. fueron destinadas para el consumo doméstico y 543 545 lbs. para la exportación. Los embarques actuales de los excesos del concentrado de las reservas acumuladas totalizan 758 640 lbs. de contenido de W en el concentrado. Las metas de las reservas acumuladas de concentrados a efecto durante 1982, se han estabilizado a partir de Mayo de 1980, por la agencia federal de administración de emergencia (21).

#### Producción doméstica.

La producción minera se reduce en un 58% comparado con la de 1981 y totaliza 3.4 millones de lbs. del contenido de W en 1982. Estas cantidades se han venido sucediendo desde 1950. Las exportaciones mineras decrecen en un 56% hasta 3.5 millones de lbs. Se reporta producción a través de 24 minas en cinco estados del oeste, cinco minas proveen más del 95% de la producción doméstica del W. Ninguna mina opera continuamente, a través de la mina "la fresa" y el molino de Teledyne, como subsidiario de la Teledyne, Inc., cercano al norte de Ford, California en el condado de Madera, se produce el concentrado de W a excepción de la época del invierno, durante la cual las minas permanecen cerradas, debido a las condiciones climatológicas tan difíciles (4).

Los grandes productores, normalmente se distribuyen de la siguiente manera: La mina "la ensenada del pino", propiedad de Metals Div., Unión Carbide Corp, UCC, localizada cerca de Bishop, California, en el condado de Inyo, la cual permanecía cerrada por principios de Agosto durante algún tiempo, operaba a una capacidad reducida a partir de mediados de Abril hasta la fecha de clausura. El molino cerraba a partir de mediados de Abril hasta después de Diciembre. Otras de las mejores minas es la mina "Emerson y el molino de la UCC, localizada en Tempiute, Nev., en el condado de Lincoln, la cual cerro desde -

mediados de 1982, durante algún tiempo. La mina Climax y el molino de Climax molybdenum, Co., como división de Amax, Inc., localizada en Climax, Colo., en el condado de Lake, principalmente como productor de Mo. Estas minas no producen concentrados de W hasta después de Septiembre y la mina "saltador" y el molino Utah International, Inc., cerca de Imlay, Nev., en el condado de -- Pershing, la cual opera con una producción reducida desde los inicios de su -- operación a partir de Abril hasta su cierre en Octubre (38).

#### Consumo.

El consumo doméstico del W en productos primarios representa el 34% de la producción, esto se ha mantenido durante 1975 (45). El mayor uso que ha tenido y que representa el 57% de la producción total sigue siendo en la manufactura de herramientas, de alambres y materiales resistentes, principalmente como WC. Otros fines para los que se ha destinado es hacia el uso en los productos de los molinos, lo cual representa un 25%; en aceros especiales 5%; productos -- químicos 5%; superaleaciones 5%; materiales para los rodillos y de cubierta -- endurecida 2%, otros 3%. El consumo de los usos de los productos del W hace que el fin para el cual se destina se encuentre distribuido de la siguiente -- manera: WC 59%, metal de W en polvo 27%, escarilla 4%, scheelita 3%, FeW 1%, otros 6% (42).

#### Precios.

En 1982, el promedio del concentrado del W embarcado desde las minas domésticas y los molinos reportados por el departamento de minas, decreció en un 20% equivalente a 100.75 dólares por toneladas cortas, en unidades de  $WO_3$ , comparado con la evaluación de 1981 (4). Los excesos del concentrado fueron adquiridos por la GSA durante el año, dentro de un rango de precios que fluctúan -- entre los 92.66 y 99.65 dólares por toneladas cortas para el consumo doméstico y entre 94.09 y 96.29 dólares por unidades de toneladas cortas para la exportación. Los precios del concentrado permanecieron normalmente estables -- desde 1978 hasta Octubre de 1981, con un pequeño descenso que se prolongo hasta 1982. Durante estos años los precios se incrementaron en un 35%. Los pre

cios reportados de paratungstato de amonio para grandes volúmenes fueron -- asignados de la siguiente manera a los consumidores; de 151.75 dólares por -- unidades de toneladas cortas a principios de 1982. La fluctuación de los -- precios fue de la siguiente manera: de 142.03 dólares en Abril primero a -- 138.77 en julio primero y hasta 129.54 dólares en Octubre primero, asegurando un mismo nivel durante 1982 (42).

Los precios del metal en polvo reducidos con  $H_2$ , con una pureza de 99%, tienen un punto de embarque cotizado en el semanario de los metales, Metals -- weeks (21), en el cual se aprecia un incremento que va de los 13.90 a 15.50 dólares por lbs. a principios de año, con un intervalo de incremento de -- 13.10 a 13.72 dólares por lb. en Abril primero, manteniendo el mismo nivel -- durante el año de 1982. Dentro de estos años, los precios están basados -- principalmente en el tamaño de partículas del W en polvo (42).

#### Comercio exterior.

Las exportaciones de W en forma de concentrado y como productos primarios, -- disminuyeron en un 15%, lo que equivale a 5.2 millones de lbs. en 1981 hasta -- 4.4 millones de lbs. para 1982. Las importaciones decayeron en un 19%, equivalentes a 14.6 millones de lbs. en 1981 hasta 11.8 millones de lbs. en 1982 (45).

Los derechos de importación para los materiales de W en vigor a partir del -- primero de Enero de 1982, se publican en los catálogos de las tarifas de los E.U. (42).

#### Reseña mundial.

En la reunión celebrada en Ginebra, Suiza durante el mes de Octubre por el -- Comité sobre el W, COT, de la confederación de las naciones unidas sobre el tratado y desarrollo, UNCTAD, en un esfuerzo para resolver durante 19 años -- la demanda entre la producción y el consumo de los países encargados de la estabilización en el mercado mundial del W (4). No han habido acuerdos con --

COT, sin embargo, fué recomendable tomar acuerdos en reuniones posteriores - para 1983 y se requirieron recomendaciones de UNCTAD para preparar los estudios para las próximas secciones.

Bolivia. A través de la Anschutz, Corp., que es la subsidiaria de la Chur - quini, Enterprises LTD., se desarrollo una gran mina con buenos depósitos de W en el chicote grande localizado próximamente 150 millas de la Paz, Baja Ca lifornia. La producción en 1982 fué rehabilitada con poca ventaja para los molinos con una capacidad de casi 20 tons. métricas de concentrado por mes. La mayor producción de las 100 000 tons. métricas de menas por año se mantu vieron con muchas variaciones hasta fines de 1983 y 1984 posteriormente en - traron en operación nuevos molinos con una capacidad de 500 a 1000 tons. mé - tricas de mena por un día (21).

Canada Entre las minas y los molinos operados por la Canada tungsten mi - ning Corp. LTD. de W de los territorios del norte se encuentra la mina más - grande de W en el mercado económico del país, produce 6.3 millones de lbs. de W, con un aumento del 43% a partir de 1981. La producción se interrumpen en parte del año, debido a la baja de los precios y a la disminución de la - demanda. La recuperación fué de 86.6% equivalente a 361 000 tons. de menas con un contenido de 1.28% de  $WO_3$ . Las reservas de las menas reportadas por la compañía presentan un contenido de 55 millones de lbs. de W por año (21).

El desarrollo de los contenidos de mineral obtenidos favorablemente con - - W-Mo de las minas se logra en el condado de Carlota, Rusia, Nuevo Br unswick con la cual se completa la producción, solamente que esta operación se retra so hasta mediados de 1983, debido a las bajas en las condiciones en el merca do (4).

Los riegos de la junta efectuada entre la Billiton Canadá LTD.

Y la Braunswick Tin mines Lte., se llega a un acuerdo para producir concen - trados con contenido de 3.2 millones de lbs. de W y de 1.3 millones de lbs.

de Molibdenita,  $\text{MoS}_2$ , equivalente a 2 200 tns./dfa. Las reservas mineras de menas se establecieron en 57 millones de lbs. de W en menas con contenidos de 0.39% de  $\text{WO}_3$  y 0.204% de  $\text{MoS}_2$ . La posibilidad de este estudio fué realizado por la Mactung, cuyos depósitos se encuentran cercanos al paso del Macmillan, a lo largo del territorio noroeste de Yukon, delimitado por Amax, a través de la cual se subsidiaría Amax de Canadá Ltd., las cifras que se pretenden para la producción de mineral complejo para los molinos durante 1986 ó años cercanos se estiman en 1 000 tons./dfa de mineral complejo para la minería. Las reservas están estimadas en 63 millones de tons. de minas con un contenido del 95% de  $\text{WO}_3$ , equivalentes a 950 millones de lbs. de W (21).

Reino Unido. La exploración de Amax de U.K. Inc. y la Hemerson mining y la Smelting, U.K., Ltd., planean la construcción de minas y molinos para extraer y procesar respectivamente las menas de W-Sn, cerca de Plymouth, condado de Devon; se pretende una capacidad anual de 4.4 millones de lbs. de W en forma de concentrados y de 450 tons. de Sn. Los depósitos para poner y operar durante los siguientes años a 1985 inclusive, dependen de las aprobaciones del gobierno y que las condiciones económicas sean favorables. Se estima que las reservas de las minas están comprendidas en 130 millones de lbs. de W (21).

Estudio de mercado del tungsteno.

Mercado nacional.

A. Oferta

1. Producción.

Durante el último lustro, la producción mundial del W aumentó en 47.6%, al pasar de 191 tons. que se obtuvieron en 1977, a la cantidad de 282 tons. para 1985 (27).

## Producción nacional de tungsteno /1 (28).

Años	volumen (tons. en contenido metálico).	valor/2 ( miles de pesos )
1977	191	69 397
1978	234	76 736
1979	252	82 062
1980	266	87 043
1981	263	85 884
1982	191	96 920
1983	186	181 466
1984	274	382 445
1985	282	467 592 p/

1/ la mayor parte de la producción 99%, corresponde a W en concentrados y el 1% en mineral.

2/ Calculado con base en los precios proporcionados por empresas productoras.

El incremento en la oferta del W ha obedecido fundamente a una mayor demanda - externa, ya que la producción se destina casi en su totalidad a la exportación, debido a que en nuestro país no existen actualmente instalaciones minero metalúrgicas que aprovechen los minerales y concentrados del W que se obtienen en México para elaborar los productos finales que requiere la industria de transformación (27).

El valor de la producción de W, también registró un crecimiento importante, -- pues mientras que en 1977 fué de 69.5 millones de pesos, para 1985 se alcanzó la cifra de 468 millones, lo que significó un aumento del 574%.

Los mayores volúmenes producidos, así como el incremento registrado en los precios de los concentrados, entre otras causas fueron las que originaron que el valor de la producción aumentará.

### 1.1. Localización de la producción.

Los estados productores de W en el país, son: Sonora, Chihuahua y Baja California, en donde se obtiene aproximadamente el 85%, 13% y 2%, respectivamente - - (27).

### 1.2. Por empresas.

Los principales productores de W en el país que contribuyen a la formación de la oferta nacional son: Las empresas tungsteno de Navácora, S.A., Cía minera la perla, S.A., Cía. minera Cíbola S.A. y minerales América, S.A., en conjunto aportarán el total de la producción, del promedio durante el último lustro - - (40).

Dichos productores cuentan con yacimientos propios que explotan regularmente, así como con plantas para beneficiar el mineral produciendo concentrados de -- buena calidad, con una ley que oscila entre el 65 y 67% de  $WO_3$  (44).

La producción del W que se obtiene en el país, se exporta en su totalidad, - - fundamentalmente a los E.U., quien requiere este producto metálico básicamente para su industria siderúrgica. Por lo tanto, puede afirmarse que la producción continuará aumentando en relación a las crecientes necesidades de dicha - industria.

### 1.3. Yacimientos y reservas.

Los depósitos de W en la República mexicana se encuentran distribuidos en diversas entidades. Los yacimientos del estado de Sonora, localizados en los municipios de Cobarca, Santa Ana y Sahuaripa, así como los de Baja California, en el municipio de la Paz y en la zona de el fenómeno, son los que más han destacado por su producción. Chihuahua, también cuenta con importantes yacimientos en el municipio de Guadalupe y Calvo. Otros depósitos de menor significación se encuentran en la región de el rodeo del estado de Durango, en el municipio de Choix, Sinaloa y en Villanueva, Zacatecas (47).

Los descubrimientos de depósitos de W más recientes, son: El denominado tres brazos, en el municipio de Atoyac, estado de Guerrero y los que se localizan entre la ciudad de León, Gto. y los límites con el estado de Jalisco (49).

El mineral de W que más abunda en el país es la scheelita, aún cuando también se ha encontrado la wolframita, la tungstita y la cuprotungstita. Generalmente la ley de los minerales que se han explotado, fluctúa entre 0.3 y 1% de  $WO_3$  (48). A pesar de que los yacimientos de W han sido poco investigados, las reservas positivas de este mineral se estiman en 171 630 tons. -- aproximadamente, con un contenido de 0.5% de  $WO_3$  (40).

## 2. Importaciones.

### 2.1 Volumen, valor y forma de presentación.

México importa el W en diferentes formas para satisfacer las necesidades de su industria. En el exterior se adquieren productos químicos en la forma de wolframato de Na y los demás wolframatos, W en bruto y productos manufacturados como manufacturas de W en forma de alambres con peso igual o superior a 1.952 mg., sin exceder de 377.22 mg. por cada 200 mm. de long., alambres platinados de diámetro igual o superior a 0.00635 mm., sin exceder de 0.254, pastillas con diámetro que no exceda de 6 mm. y con grosor inferior o igual a 1.5, aún cuando están perforadas. Las demás mezclas de polvos de WC con uno o varios elementos (42).

Cabe destacar que también se venían importando algunas cantidades de FeW, las cuales se introducían al país a través de otras ferroaleaciones. Por lo indicado, no es posible determinar las compras al exterior de FeW. Igualmente -- los filamentos a base de W que se importan para las lámparas incandescentes y fluorescentes entran al país como filamentos metálicos, lo cual impide saber el monto de las compras externas de dichos filamentos. Por otra parte, es necesario indicar que actualmente la empresa Electricidad y Química, S.A., está produciendo FeW y  $Na_2WO_4$ , por lo que se espera que las importaciones de estos renglones se sustituyan a corto plazo (49).

## 2.2. Países de origen.

La mayor parte del valor de las importaciones, provienen de los E.U., el resto es adquirido por Japón, países bajos, Canadá, Inglaterra, Suecia, República Federal Alemana y Brasil (49).

## 2.3. Importación por empresas.

A continuación se señala una lista de empresas importadoras de productos a base de W, que son: Campos Hermanos, S.A.; Acero Solar, S.A.; Siderurgia Nacional, S.A.; Fargesta de México, S.A.; Kennamer, S.A. de C.V.; General Eléctrico de México, S.A. de C.V. Omerga, S.A. y Focos, S.A. (43).

## 2.4. Tendencia de las importaciones.

El comportamiento de las importaciones en los últimos periodos, señala una tendencia ascendente tanto en volumen como en valor. Este es resultado de la cada vez mayor adquisición de W en bruto y manufacturado requerido por la industria nacional (44).

## B. Demanda.

### 1. Volúmen.

La demanda de concentrados de W en el país es sumamente baja.

### 2. Por ramas industriales.

La demanda registrada durante el último lustro en el país se canalizó casi en su totalidad a la industria siderúrgica y una mínima parte fué para la industria química (41). En el primer caso se utilizó fundamentalmente para la elaboración de ferroaleaciones cabe indicar que en estos productos, se ocupó el W en concentrados de producción nacional, pero el de importación se destinó en forma directa a la fabricación de aceros, herramientas, tejas y alambres. En el segundo, se utilizó en la preparación de pigmentos en la forma de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , demandando una proporción significativa (39).

### 3. Consumo por empresas.

Entre los demandantes de W en concentrados, pueden citarse Eléctricidad y -- Química, S.A., quien lo emplea para la elaboración de FeW y pigmentos, pro ductos a los que destinó poco más de nueve toneladas en promedio anual. Fa gersta de México, S.A., utiliza el WC, para hacer pastillas a presión que se colocan en un extremo de los barrenos para taladrar rocas; su consumo ascien de a casi 8 toneladas por año o más (39).

Existen otras empresas que son consumidoras de productos a base de W, como -- son los filamentos para focos; entre éstas, las más importantes son Focos, -- S.A., General Electric de México, S.A. y Osram, S.A. de C.V. Las dos prime ras, se localizan en Monterrey N.L. y la tercera en Naucalpan de Juárez, -- Méx. Asimismo, figuran las que emplean FeW por ejemplo, Campos Hermanos, -- S.A. y Acero Solar, S.A., que lo emplean para la elaboración de aceros grado herramientas y alambres (43).

### 4. Especificaciones.

Las características del W que se consume en el país, son bién definidas para cada uso; así el de origen nacional destinado a producir FeW, contiene entre el 50 y 60% de W, 0.05% de S como máximo y menos de 0.05% de P (45).

El WC de importación, se distingue por tener Co, parafina en la forma de -- polvo granulado y en general, obedece a un análisis aproximado de 90% de WC, 7% de Co y de 2% a 3% de parafina. En cuanto al otro producto de importa -- ción, los filamentos, se trata simplemente de W maquinado para lámpares in-- candescentes y fluorescentes (44).

### 5. Perspectivas de la demanda nacional.

Es evidente que la demanda de W está supeditada básicamente a la mayor o ma-- nor producción de acero, ya que en el ámbito mundial, este producto absorbe las dos terceras partes y hasta tres partes del W consumido.

De las empresas que proporcionaron información en la ciudad de México y su periferia, coinciden en señalar que en los próximos años, su demanda aumentará -- entre un 10 y un 15% aproximadamente; por lo tanto se calcula en unas tres toneladas más por año distribuidas en sus diferentes aplicaciones (43).

### C. Exportaciones.

#### 1. Volúmen y valor.

Las ventas al exterior tanto en volúmen como en valor, durante los últimos -- años, fueron las siguientes (28).

Exportaciones mexicanas de minerales, concentrados y tungsteno en bruto (29).

Años	Kilogramos	Pesos
1977	407 464	61 357 954
1978	726 533	97 214 453
1979	478 903	61 018 954
1980	237 078	48 338 744

En México, hasta la fecha sólo se aprovecha el W en una mínima proporción, -- por lo que casi la totalidad de la producción nacional se envía al exterior. De las exportaciones totales cerca del 80% se efectúan mediante concentrados, el 15% en forma de minerales y el 5% restante se efectúa en la forma de W -- en bruto (42).

#### 2. Países de destino.

Durante los últimos años, la exportación nacional del W se destinó a los -- E.U., Suecia, República Federal de Alemania, Japón, Italia, Francia Bélgica, Reino Unido, Venezuela y los países bajos (31).

### 3. Tendencia de las exportaciones.

Si durante el próximo lustro no se instala en el país una planta que produzca artículos elaborados a base de W, las ventas al exterior de este recurso no -- renovable continuaran incrementándose (27).

#### Mercado Mundial.

La producción mundial en contenido metálico del W, puede observarse en el cuadro siguiente (32) :

#### Producción Mundial

Años	Toneladas métricas
1977	42 472
1978	47 064
1979	48 399
1980	54 119
1981	52 381
1982	44 967
1983	38 918
1984	43 200
1985	45 382

#### 1. Producción por países.

En el cuadro siguiente, se presentan los principales productores de W (33):

Producción Mundial de W en contenido metálico/tons.métricas

Países	Promedio anual 1977 - 1985
Australia	2 771. 38
Austria	1 271. 75
Birmania	727. 75
Bolivia	2 916. 63
Brasil	1 128. 00
Canadá	2 447. 63
China	9 909. 50
Estados Unidos	2 335. 13
Francia	249. 88
México	175. 00
Portugal	1 457. 00
Reino Unido	6. 25
República de Corea	2 526. 38
Tailandia	1 528. 13
Turquía	561. 63
U.R.S.S.	6 659. 00
Otros países de economía central	6 455. 00
Otros países de economía de mercado	3 607. 75

2. Principales países exportadores.

La exportación del W que efectúan los diversos países en el mundo se refieren principalmente a minerales y concentrados, le sigue en importancia el FeW y por último el W metálico (43).

Principales Países exportadores de W y su forma de presentación (35).

Países	Forma de presentación
Corea del sur	Minerales y concentrados
Estados Unidos	Minerales y concentrados
Bolivia	Minerales y concentrados
Australia	Minerales y concentrados
Portugal	Minerales y concentrados
Perú	Contenido de $WO_3$ .
Tailandia	Minerales y concentrados
Brasil	Minerales y concentrados
México	Minerales y concentrados

En lo que se refiere al FeW, solamente se registran exportaciones en los siguientes países: Reino Unido, Francia, Portugal y Suecia (36).

El W metálico, es vendido en el mercado internacional principalmente por la república Federal alemana, Austria, Suecia y Japón (36).

### 3. Perspectiva de la producción mundial.

La oferta mundial de W contempla un panorama favorable para su desarrollo, dado que constantemente se emplean mayores cantidades por industrias como la siderúrgica, eléctrica y otras (49).

Demanda.

#### 1. Principales países importadores.

Las importaciones mundiales de W se realizan principalmente en forma de minerales, metálico y FeW, destacando por su importancia las mencionadas en pri -

mer término (39).

Los principales importadores mundiales de W fueron: Alemania, - Occidental, Reino Unido, Japón, Austria, Polonia, Estados Unidos, Francia, - Suecia, los países bajos y otros (40).

Como importador relevante de W metálico destaca Alemania Occidental, Austria, Francia y Suecia (41).

Por lo que se refiere a las importaciones de FeW, en este aspecto, destacan como países importadores Suecia y Reino Unido (42).

## 2. Consumo por países.

Teniendo en cuenta que la aplicación principal de los minerales y concentra - dos del W se encuentran en la industria siderúrgica, es lógico que los países que más se distinguen como consumidores, son los que poseen una fuerte industria de este tipo. Como ejemplo, pueden citarse: Estados Unidos, U.R.S.S., - Reino Unido, Alemania Occidental y Japón (39).

## 3. Perspectivas del consumo mundial.

Tomando en consideración que los mayores demandantes de W en sus diversas -- formas de presentación son aquellas naciones que han alcanzado un alto nivel industrial, se espera que continuarán adquiriendo cantidades cada vez mayores de este mineral para satisfacer las crecientes necesidades de sus respectivas industrias siderúrgicas.

Es de esperarse que el probable aumento en la demanda de los principales mercados mundiales, siga abasteciéndose en su totalidad por los grandes exportadores mundiales, entre los que, destacan los Estados Unidos, Corea del Sur, - Polonia, Australia y Portugal (27).

#### IX.- CONCLUSIONES.

El aumento en la producción nacional de W, obedece a una mayor demanda exterior, ya que cerca del 99% de la producción nacional se destina a la exportación, pues el país sólo consume cantidades reducidas para elaborar FeW.

Las principales empresas productoras en el país, durante este periodo de análisis han sido las siguientes: Tungsteno de Baviácora, S.A., Cfa. Minera la Perla, S.A., Minera Ciboia, S.A. de C.V. y Galas Acosta Lucas.

Durante el presente periodo se exportaron minerales y concentrados por varios millones de pesos en promedio anual; la mayor parte de las ventas fueron para Inglaterra, los Estados Unidos y en menor proporción para Alemania Occidental, Japón y otros países.

A través del periodo citado el 45% de la demanda doméstica se ha venido cubriendo con la producción nacional y el resto con importaciones.

Entre el escaso número de consumidores de W en concentrado que operan en México, la empresa Electricidad y química, S.A., figura como la más importante, a partir de que inició su producción de FeW.

Debido a que actualmente es muy reducido el mercado interno para los productos elaborados a base de W, tales como alambres, filamentos, pastillas y mezclas, así como a la complejidad de la técnica para su producción, no ha sido posible fabricar en México estos productos; consecuentemente, el país continuará importándolos, erogando millones de pesos anuales.

El W, es objeto de comercio internacional y participa en su exportación Corea del sur, Estados Unidos, Bolivia y Australia, principalmente. Como importadores sobresalientes figuran: Alemania Occidental, Reino Unido, Japón y Australia.

El consumo mundial ha tendido a aumentar; los principales países demandantes han sido Estados Unidos, Rusia, Reino Unido, Alemania Occidental y Japón entre otros.

Tomando en cuenta que la demanda mundial ha sido mayor que la producción, -- las perspectivas del W en el mercado internacional son favorables.

#### RECOMENDACIONES.

En virtud de que en la actualidad es difícil obtener productos elaborados a base de W en México, conviene al país aumentar la producción para exportar, toda vez que el mercado internacional ofrece condiciones atractivas.

## X.- BIBLIOGRAFIA.

1. Enciclopedia de Química Industrial.  
Dr. Fritz Ullmann.  
Sección IV.  
Metalurgia-Minería-Cerámica-Electroquímica-Explosivos.  
Tomo VIII.  
Barcelona, Gustavo Gili, Editor. 1980.
2. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis.  
Edited By Foster Dee Snell and Leslie S. Ettre.  
Vol. 19.  
Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons.  
New York, London, Sydney, Toronto, 1975.
3. Encyclopedia of chemical Technology.  
Kirk Othmer.  
Third Edition. Vol. 23  
Thyroid and Antithyroid preparations to Vinyl Polymers.  
1981.
4. Mineral Facts and Problems.  
By the Staff Bureau of Mines.  
United States Department of the Interior.  
1980, Edition.
5. Chemical Engineers Handbook.  
Robert H. Perry.  
Fifty Edition.  
McGraw-Hill, Kogakosha, LTD.
6. Technical Methods of Ore Analysis.  
For Chemists and Colleges.  
By Arthur J. Weinig and William P. Schoder.  
John Wile and Sons, Inc.  
London, Chapman and Hall, Limited.

7. Colorimetric Determination of Traces of Metals.  
E.B. Sandell, Ph. D.  
Third Edition.  
Revised Enlarged.  
Interscience Publishers, Inc., New York.  
A División of John Wiley and Sons. Inc. New York  
London, Sidney.
  
8. Análisis de Minerales.  
Quinta Edición, 1977.  
Métodos Químicos para el Análisis de Minerales.  
Comisión de Fomento Mienro. México, D.F.
  
9. La Gran Industria Química.  
Salustiano Recalde Laca I.I. y Ricardo López García.  
Vol. IV. Ed. Gustavo Gili, S.A. Barcelona.
  
10. Mineralogía.  
Una Introducción al Estudio de los Minerales y Cristales.  
Edward Henry Craus y Walter Fred Hunt y Lewis Stephen  
Ramsdell. Quinta Edición.  
McGraw-Hill Book Company, Inc. 1965.
  
11. Tecnología Química.  
Karl Winnaker y Ernst Weingaertner.  
Tomo VI. Metalurgia, Generalidades.  
Editorial Gustavo Gili, S.A. Barcelona.
  
12. Concentración de TUNGSTENO Mediante Conos Reichert.  
Ing. Juan Prieto Olivares.  
Industrial Minero México, S.A. México, D.F.
  
13. Memorias de la XI Convención Nacional de la Asociación de Ingenieros de  
Minas Metalúrgicos y Geólogos de México.  
Celebrada en Acapulco, Gro. Octubre de 1975.

14. Tungsten.  
A Treatise on Its Metallurgy, Properties and Applications By Colin J. Smithells, M.C., D. Sc., F. I. M.  
Third Edition. London. Chapman and Hall LTD.  
37 Essex Street W.C. 2. 1952.
15. Applied Inorganic Analysis.  
With Special Reference to the Analysis of Metals, Minerals and Rocks.  
W.F. Hille Brand., C.E.F. Lundell.  
Second Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York.  
Chapman and Hall, Limited, London.
16. Extraction Metallurgy.  
J.D. Gil Christ, BSc. Arcst, Fim.  
Second Editin. Pergamon Press.
17. Analyse Quantitative Minérale.  
Gaston Charlot, Denise Hézier.  
Troisième Edition. Entièrement Refondue. Masson et
18. Tratado de Mineralogía.  
Con un tratado extenso sobre Cristalografía y Mineralogía Física. Por -  
Edward Salisbury Dana.  
Compañía Editorial Continental, S.A. México, D.F., 1982.
19. Análisis de Metales, Métodos de Control Industrial.  
Tomo: I y II. Comisión Especial de Químicos de la Sociedad de Metalúrgicos y Mineros Alemanes.  
Dr. Ing. O. Proske., Prof. Dr. H. Blumenthal y  
Dr. F. Ensslin.  
Instituto del Hierro y del Acero, del C.S.I.C.
20. Metals Reference Book  
Smithells, Colin James  
Third Edition, London.  
Chapman and Hall LTD, 1967.

12. Minerals Year Book.  
Metals and Minerals.  
Prepared By Staff of the Bureau of Bureau of Mines.  
Vol. 1. 1982.  
United States Department of the Interior Baureau of Mines.
22. Economic Analysis of the TUNGSTEN Industry.  
Charles River Associates.  
General Services Administración, 1969.
23. Preparation of TUNGSTEN Carbide By Electrodeposition.  
Gomes John M. and M. Wong.  
Bumines Rept. of Inv. 1969.
24. TUNGSTEN  
By Robert F. Griffith.  
Physical Scientist, Divison of Mineral Studies.
25. Economic Analysis of the TUNGSTEN Industry.  
Charles River Associates Incorporated.  
General Services Administración, 1971.
26. Materials Survery TUNGSTEN Comp.  
Departament of Commerce.  
Office of Defense of Mobilization, 1965
27. Estudio de Mercado del TUNGSTENO.  
Elaborado en el Departamento de Estudios Económicos.  
Consejo de Recursos Naturales No Renovables.  
México, 1977.
28. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de Recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1977.

29. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana  
Consejo de recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1978.
30. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de Recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1979.
31. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de Recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1980.
32. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de Recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1981.
33. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de Recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1982.
34. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de Recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1983.
35. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de Recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1984.
36. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana.  
Consejo de recursos (Minerales) Naturales No Renovables.  
México, D.F. 1985.
37. Minerals YearBooks.  
Bureau of Mines, U.S.A.  
1979.

38. Statistical Summary of the Mineral Industry.  
London.
39. Diarios Oficiales y Tarifas del Impuesto General de Improtación y Expog  
tación.  
S.H.C.P.  
México, D.F.
40. Anuarios Estadísticos de la Minería Mexicana C.R.N.N.R. y Estadísticas-  
Minerometalúrgica.  
Dirección General de Estadística S.I.C., México, D.F.
41. Anuarios Estadísticos del Comercio Exterior.  
S.I.C.  
México, D.F.
42. Tarifas del Impuesto General de Importación.  
S.H.C.P.  
México, D.F.
43. Comisión de Fomento Minero.  
S.P.N.  
México, D.F.
44. Dirección General de Minas y Petróleo.  
S.P.M.  
México, D.F.
45. Dirección General de Impuestos Interiores.  
S.H.C.P.  
México, D.F.
46. Diccionario Terminológico de Química.  
Por José R. Barcelo,  
Ed. Alhambra, Mexicana, S.A.

47. Directorio de la Minería Mexicana.  
Tomo: I. Metalicos.  
Consejo de Recursos Minerales. Gerencia de Estudios Económicos. Departamento de Estadísticas Mineras.  
México, D.F. 1980.
48. Directorio de la Minería Mexicana.  
Tomo: I. Metalicos.  
Consejo de Recursos Minerales. Gerencia de Estudios Económicos. Departamento de Estadísticas Mineras.  
México, D.F. 1983.
49. Directorio de la Minería Mexicana.  
Tomo: I. Metalicos  
Consejo de Recursos Minerales. Gerencia de Estudios Económicos. Departamento de Estadísticas Mineras.  
México, D.F. 1985.
50. Metals Handbook.  
Properties and Selection of Metals.  
Vol. I. 8<sup>Th</sup>. Edition.
51. TUNGSTEN.  
Li, K.C. and Wang C.Y.  
Ed. Reinhold Publishers. 3<sup>Th</sup>.  
N.Y. 1955.
52. Introducción a la Química de los Metales de Transición  
Orgel. L.E.  
Ed. Reverté, S.A.  
España, 1964.
53. Erzmetall, Journal; (1987), vol. 40 (julio-agosto),  
N. 7/8, P.P. 434-435.  
Verlag / Publishers, Deutchland, F.R.

54. Geología de Yacimientos Minerales

V.I. Smirnov.

Editorial. Mir Moscú. Traducido del ruso por Yu Murzín.

Impreso en la U.R.S.S. 1982.

55. Carta y provincias Metalogénicas de la República Mexicana.

Ing. Guillermo P. Salas

Consejo de Recursos Minerales.

México, 1975.