

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**



**MONOGRAFIA DEL**  
**MOLIBDENO**

336

**ALVARO SOBERANES FERNANDEZ**  
**INGENIERO QUIMICO**

**MEXICO, D. F.**

**1974**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

1974  
AGU. ~~31~~  
FECHA 12/26  
PROC. ut  
8 \_\_\_\_\_

306

~~307~~



QUINCA

## I N T R O D U C C I O N :

En este trabajo se pretende presentar una recopilación completa y reciente del metal Molibdeno dentro de las posibilidades bibliográficas existentes en el medio en el que se desarrolló este trabajo.

Durante el desarrollo del tema pude darme cuenta de que existen posibilidades que en mi opinión son de muy importante desarrollo en nuestro medio Industrial, por lo que a la información anotada agregué comentarios referentes a dichas posibilidades.

Por último quiero mencionar que el trabajo quedó dividido en los siguientes capítulos: Historia y Existencia en México, Propiedades, Extracción y Conversión, Principales Compuestos, Métodos de Análisis, Aplicaciones, Estudio de Mercado y Conclusiones.



**C O N T E N I D O :**

**HISTORIA Y EXISTENCIA EN MEXICO**

**PROPIEDADES**

**EXTRACCION Y CONVERSION**

**PRINCIPALES COMPUESTOS**

**METODOS DE ANALISIS**

**APLICACIONES**

**ESTUDIO DE MERCADO**

**CONCLUSIONES.**

HISTORIA Y EXISTENCIA EN  
MEXICO

## HISTORIA DEL MOLIBDENO

Se conoció desde tiempos de Aristóteles 350 A.C. año en el que aparece por primera vez el término Molibdena, sin embargo - - siempre existió gran confusión acerca de su constitución ya que muchas veces se le consideró como parte del grafito, siendo C.W. - - Scheele quien en 1778 encontró que cuando la molibdenita era calentada con ácido nítrico se formaba un residuo blanco que ahora se conoce como ácido molíbdico. Sin embargo al realizar la misma operación con grafito, este permanecía sin alterarse.

En 1782 P.J. Hjelm separó el metal de la molibdena calentando el óxido de molibdeno con carbón de leña y lo llamó molibdeno. El obtenía el metal como un polvo negro muy fino, el cual no pudo fundir ya que la más alta temperatura alcanzable en aquel entonces, era abajo del punto de fusión del metal. Desde principio de este siglo, el término molibdenita ha sido usado para el sulfuro de molibdeno.

### EXISTENCIA EN LA NATURALEZA.

El molibdeno no se encuentra en forma nativa, y el único compuesto mineral del molibdeno de gran importancia comercial es la molibdenita que para su concentración por flotación se emplea cerca del 90% como  $\text{MoS}_2$ . El siguiente mineral más común es la wulfenita ( $\text{PbMoO}_3$ ), y por último la molibdita ( $\text{MoO}_2$ ).

El principal productor en el mundo son los Estados Unidos con aproximadamente el 85% de la producción mundial, el segundo es Noruega, el tercero es México y el cuarto Australia.

Los principales yacimientos son los siguientes: la mina de Molibdenum Corporation en Colorado (Climax), la de Molibdenum - -

Cowal Corporation en Nuevo México y la mina Knaben en Noruega.

La mayor cantidad de producción, se efectuó el año de 1943 cuando fue requerido para la guerra alcanzando esta cifra los -- 66 000 000 de libras.

El molibdeno es producido también en Grecia, Rumanía, Turquía y la U.R.S.S., lo mismo que en Yugoslavia, pero los datos de producción no son conocidos con suficiente precisión.

Los principales minerales del molibdeno que se enlistan a continuación, se les encuentra generalmente con otros minerales -- asociados en rocas graníticas y como ya se ha mencionado, la principal fuente de molibdenita se encuentra en Climax, Colorado. La wulfenita que es el segundo mineral del molibdeno en importancia, -- se le encuentra por lo general en las minas de Arizona y otras -- partes del suroeste de los Estados Unidos, lo cual ha contribuido grandemente al volumen de producción de este país. La molibdita -- que tiene una composición variable, se le encuentra generalmente -- asociada con la molibdenita. Y por último daremos el dato de que Clarke y Washington han averiguado que la proporción aproximada de molibdeno en las rocas ígneas de la tierra es del orden del  $10^{-6}\%$ .

<u>MINERAL</u>	<u>COMPOSICION</u>
Molibdenita	$\text{MoS}_2$
Wulfenita	$\text{PbMoO}_3$ ó $\text{PbOMoO}_2$
Molibdita	$\text{FeO}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Porvelita	$\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$
Ilsemanita	$\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$
Bilonesita	$\text{MgMoO}_4$
Pateraita	$\text{CoMoO}_4$

PRODUCCION DEL HEMISFERIO OCCIDENTAL DE LOLIBDENO  
EN MINERAL Y CONCENTRADO POR PAISES

(Miles de libras)

P A I S	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970
AUSTRALIA	2	2	13	--	26	4	--	--	--	--
CANADA	771	818	834	1,225	9,557	20,419	21,526	22,463	29,652	35,353
CHILE	4,037	5,256	6,400	8,594	8,142	10,430	10,752	8,521	10,675	13,448
JAPON	807	825	732	619	611	542	558	630	593	974
COREA SUR	71	163	154	265	448	659	613	423	287	254
MEXICO	7	128	90	117	108	289	300	176	445	311
NORUEGA	531	575	443	509	527	500	570	487	635	553
P E R U	937	11	1,175	862	1,499	1,484	2,037	1,785	494	1,167
FILIPINAS	249	249	236	231	170	188	77	139	51	71
ESTADOS UNIDOS	66,563	51,244	65,011	65,605	77,372	90,532	88,930	93,447	99,807	111,302
T O T A L:	74,000	59,300	75,000	78,000	98,460	124,967	125,363	128,071	142,639	163,648

PRODUCCION NACIONAL DE MOLIBDENO

1954-1971

(En contenido metálico)

A Ñ O	KILOGRAMOS	P E S O S
1954	119 297	1 695 280
1955	41 140	702 260
1956	20 420	431 501
1957	22 275	416 765
1958	22 854	522 263
1959	18 425	380 845
1960	89 048	1 769 384
1961	3 275	69 135
1962	97 218	2 172 822
1963	68 695	1 535 333
1964	84 164	2 140 828
1965	80 926	2 009 635
1966	215 029	5 339 170
1967	64 089 (1)	1 651 868
1968	80 000	2 140 000
1969	202 000	7 623 000
1970	141 000	6 690 000
1971	79 000	3 728 000

( 1 ) Incluye sulfato de molibdeno.

LOCALIZACION EN MEXICO

En el Estado de Sonora se localiza el mayor número de yacimientos y lógicamente es ahí donde se localiza el mayor número de beneficiadoras.

A continuación se enumeran los principales yacimientos por Municipios:

ESTADO	MUNICIPIO	ESTADO	MUNICIPIO
SONORA	Santa Cruz	B. California	Tecate
"	Cananea	Coahuila	Candela
"	Nacozeri	"	Ramos Arizpe
"	Cumpas	"	Ascención
"	Villa Hidalgo	"	Múzquiz
"	Huásabas	Guerrero	Atoyac de Alvarez
"	La Colorada	"	Taxco
"	Cajeme	Hidalgo	Zimapán
"	Alamos	Jalisco	Tamazula
"	Yécora	Michoacán	Cotije
"	Guaymas	"	La Huacana
"	San Javier	"	Uruapan
"	Bacanora	"	Huetamo
"	Magdalena	Jalisco	Manuel M. Diéguez
"	Sahuaripa	Oaxaca	Tamixco
"	El Encinal	"	Totolapan
"	El Cobre	"	Miahuatlán
SINALOA	Badiraguato	"	San Juan Sedas
	San Blas	"	Tenango
TAMULIPAS	San Carlos	Zacatecas	Mazapil
		"	Concepción del Oro
		"	Calera
CHIHUAHUA	Morelos		
"	Villa López	Guanajuato	Xichú
QUEVO LEON	Bustamante	"	Cd. González
"	Mina	Querétaro	Cadereyta.

Las principales compañías beneficiadoras son:

MINERA GALAXIA

MINERA MONTECRISTO

MINERALES AMERICA

CIA. MINERA BEUMELCO.



## PROPIEDADES FISICAS

Las propiedades físicas las podemos dividir para su mejor desarrollo en:

ATOMICAS  
TERMICAS  
MAGNETICAS Y ELECTRICAS  
OPTICAS Y DE EMISION.

### a).- PROPIEDADES ATOMICAS:

No. Atómico 42

Grupo VI verticalmente entre Cromo y Tungsteno, - -

Horizontalmente entre Niobio y Tecnecio.

Isótopos: Normales 92 y 94.  
Artificiales 90 y 91.

Configuración Atómica: (2),(8),(18),(2s,6p,5d),(1s).

Peso atómico: 95.95.

Valencia: Más estable; 6, menos estable; 5,4,3,2,1,  
6 0.

Radio Atómico: 1.34 Amstrongs

No. de Coordinación: 8

Radio Iónico: Trivalente 0.92 Amstrongs.  
Sexivalente 0.62 Amstrongs.

Típico elemento de transición, tiene un máximo de --  
5 electrones no apareados lo cual redundo en un alto punto de fusión,  
módulo de elasticidad y resistencia a la tensión.

Volumen Atómico:  $9.41 \text{ cm}^3$  átomo/gramo

Estructura Cristalina: tipo cuerpo cúbico cte. a - -  
 $25^\circ\text{C}$  3.1405kx

Datos térmicos del neutrón:  
núcleo por unidad de volumen  
 $0.0640 \times 10^{24}/\text{cc}$ , potencial de ioniza-  
ción 7.2 ev.

Función trabajo aparente del ión positivo: 8.6 ev.

Función trabajo aparente del electrón: 4.2 ev.

/..

b).- PROPIEDADES TERMICAS:

Punto de Fusión 2610°C

Calor de Fusión 6.7 kcal/mol

Punto de Ebullición 5560°C

Calor de vaporización 117.4 kcal/mol

Entalpia de 298.16 a 1800°K (en cal/mol)

$$H_t - H_{298.16} = 5.48T + 0.65 \times 10^{-3} T^2 - 1692$$

Capacidad calorífica de 298.16 a 1800°K en calg/mol

$$C_p = 5.48 + 1.30 \times 10^{-3} T$$

Entropía (cristales)  $S^{\circ}_{298.16} = 6.83$  cal/mol.

Presión de Vapor 1727°C	$3.94 \times 10^{-10}$ atm
2227	$4.3 \times 10^{-7}$
2610	$1.7 \times 10^{-5}$
2727	$4.0 \times 10^{-5}$
3227	$8.6 \times 10^{-4}$
3727	$8.3 \times 10^{-3}$
4227	$4.7 \times 10^{-2}$
4727	$1.8 \times 10^{-1}$
5227	$5.5 \times 10^{-1}$
5560	1.0

Velocidad de vaporización en g/cm<sup>2</sup>/seg

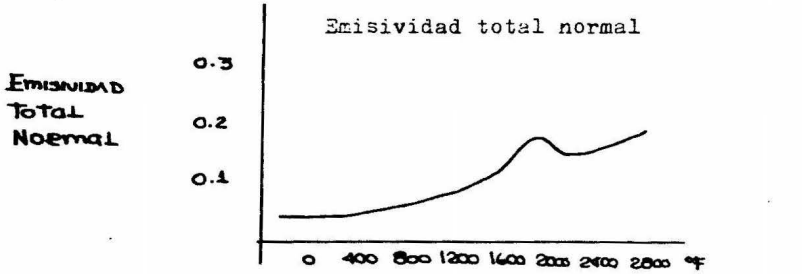
$$\log \text{ de vel de vaporización} = 17.11 - 38000T - 1.76 \text{ Log}T$$

Difusividad

200°C	0.43 cm <sup>2</sup> /seg.
540°C	0.40
870°C	0.38

Emisión óptica total:

A 1000°C	0.13
A 1500°C	0.19
A 2000°C	0.24



Emisividad termoiónica en alto vacío

1600°C	= 0.7ma/cm <sup>2</sup>
2000°C	= 85

Emisividad espectral

3900 amstrongs	= 0.43
5700	0.40

Radiación para 5500 amstrongs

A 20°C 54% radiación de cuerpo negro

Radiación total

527°C	0.2 watts/cm <sup>2</sup>
1127	3.0
1727	19.0
2327	68.0

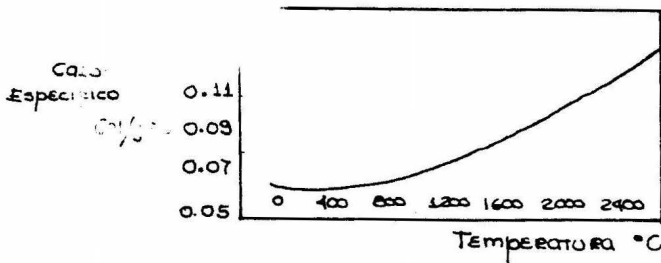
OTRAS PROPIEDADES:

Aspecto: gris plateado

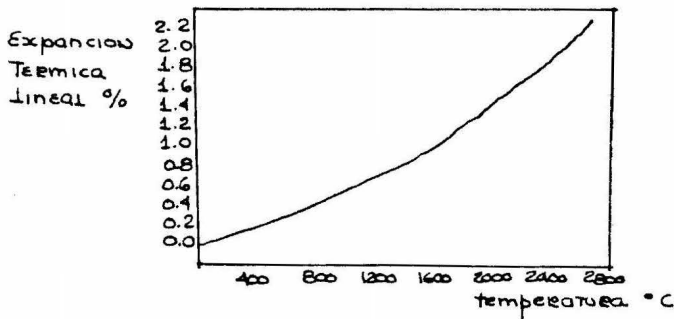
Densidad a 20°C 10.22g/cc

Coefficiente de fricción: El valor del coeficiente de fricción lo tenemos graficado de la siguiente manera:

Efecto de la temperatura en el Cp

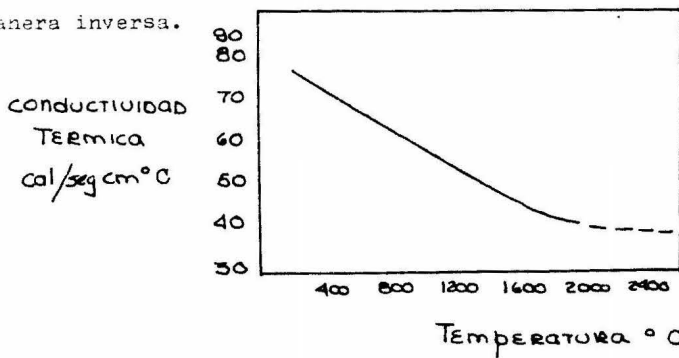


Efecto de la temperatura en la expansión térmica lineal



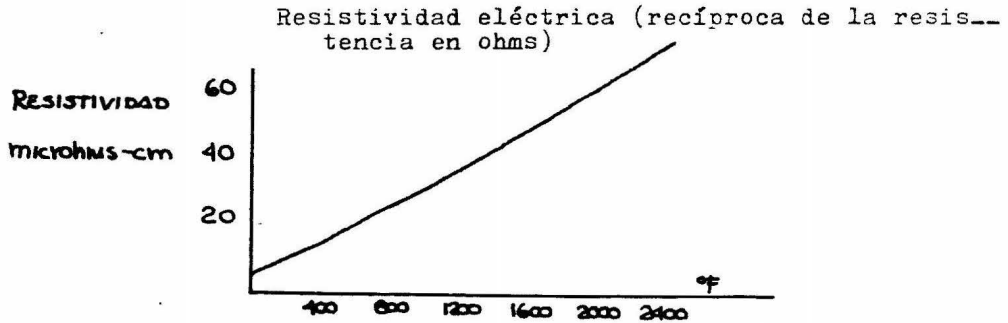
Efecto de la temperatura en la Conductividad Térmica

Como podemos observar  
varían en manera inversa.



c).- PROPIEDADES MAGNETICAS Y ELECTRICAS.

Conductividad eléctrica a 0°C 34% F.A.C.C.



Constante de Hall :  $17.75 \times 10^{-5}$  cc/amp.seg.

Sobrepotencial de hidrógeno: 0.44 Volts

( $1 \times 10^{-2}$  amp/cm<sup>2</sup>)

Equivalente Electroquímico: 0.1658 mg/coulomb  
(Sexivalente)

Susceptibilidad magnética (x):

A 25°C	0.93 x 10 <sup>-6</sup> emu/g
A 1825°C	1.11 emu/g

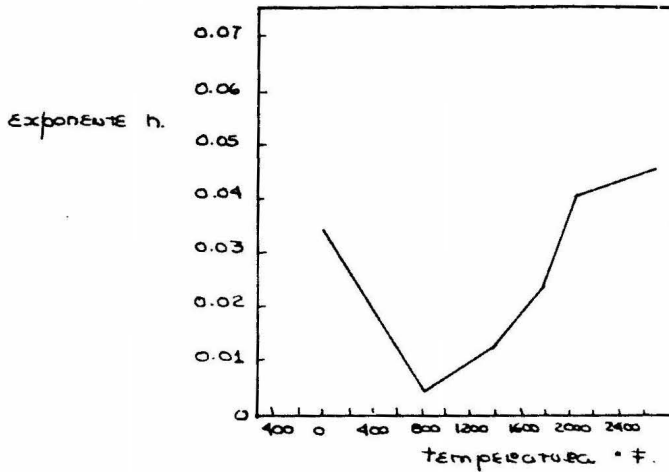
Por lo tanto es paramagnético.

d).- PROPIEDADES OPTICAS Y DE EMISION.

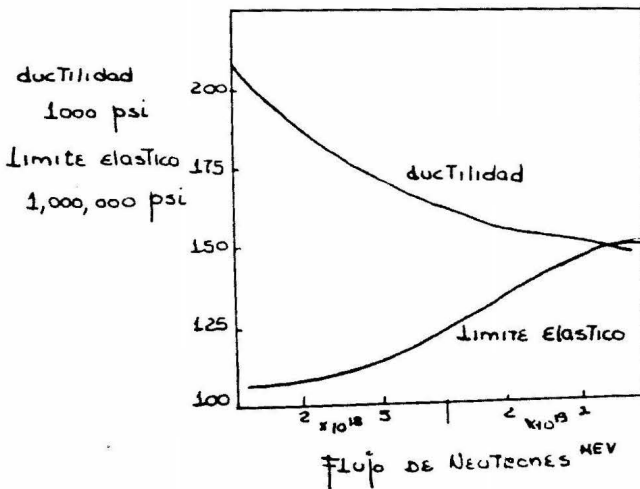
Reflectividad óptica

5,000 Amstrongs	46%
100,000 Amstrongs	93%

Efecto de la temperatura en la sensibilidad a la velocidad de formación en el Molibdeno. (Sensibilidad expresada como  $\sigma = K \dot{\epsilon}^n$ )



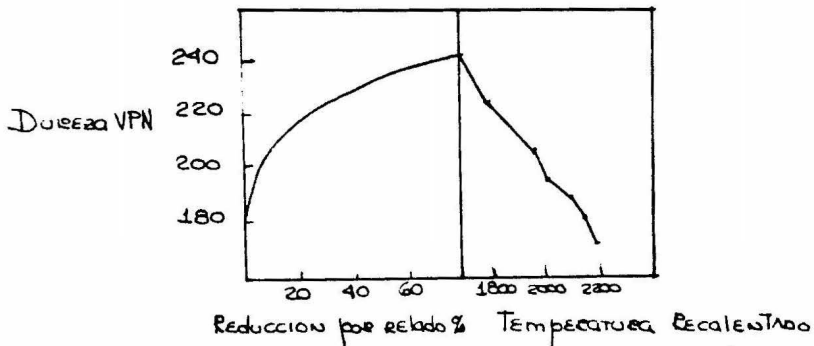
Efecto de la irradiación en las propiedades del Molibdeno. Como vemos en la gráfica siguiente, la irradiación aumenta el límite elástico y reduce la ductilidad.



Otro aspecto interesante que consideramos en seguida es el de las propiedades mecánicas.

#### PROPIEDADES MECANICAS:

Las propiedades mecánicas del Mo dependen grandemente del trabajo hecho bajo su temperatura de recristalización. Hay una pequeña diferencia en las propiedades mecánicas del Molibdeno proveniente del proceso de fundido y el de el proceso de arco eléctrico de pureza equivalente.



La dureza y resistencia del Molibdeno se incrementa con aumentos crecientes de trabajo mecánico efectuado bajo la temperatura de -- recristalización. Con alambre muy fino a la temperatura ambiente, se puede lograr una Resistencia a la Tensión, arriba de 300,000 psi. Las propiedades del Molibdeno pueden ser controladas variando el grado de trabajo mecánico o ajustando la temperatura de recalentamiento. La -- temperatura mínima de recristalización para Mo es de 1650°F.

Cuando Mo trabajando mecánicamente es recalentado en incrementos de temperatura, la recristalización es evidenciada por una caída en la dureza a temperatura ambiente.

Efecto del tratamiento térmico a temperaturas ambiente y elevadas sobre las propiedades de tensión.

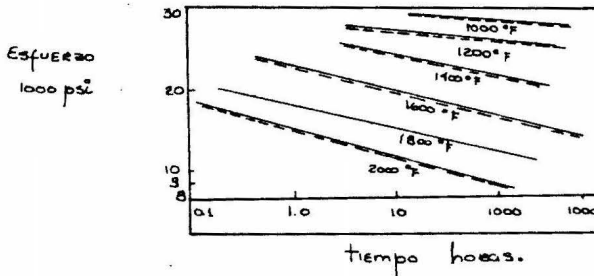
TRATAMIENTO TERMICO	TEM. DE PRUEBA (°F)	RESISTENCIA A LA TENSION (psi)	LIMITE DE ELASTICO (psi)	ELONGACION (%)	REDUCCION DE AREA (%)
Laminado en rollos	81	102,200	73,800	40	61.1
	750	79,300	53,400	20	82.4
	1200	69,600	49,800	18	84.2
	1600	52,000	37,000	24	83.6
Revelado de tensión por regocido (1 hr. a 1800°F)	81	97,200	82,900	42	69.0
	750	62,400	57,200	20	31.2
	1200	65,200	48,100	22	56.1
	1600	52,400	33,400	24	88.6
Recristalizado por normalizado (1 hr. a 2150°F)	81	63,200	55,900	42	37.8
	750	39,200	21,000	60	84.7
	1200	33,600	11,000	57	84.3
	1600	25,100	7,600	60	84.6

Efecto de la dirección del laminado en las propiedades elásticas a temperatura ambiente. La dirección del laminado en las propiedades mecánicas en la hoja enrollada es más evidente en la ductilidad que en la resistencia.

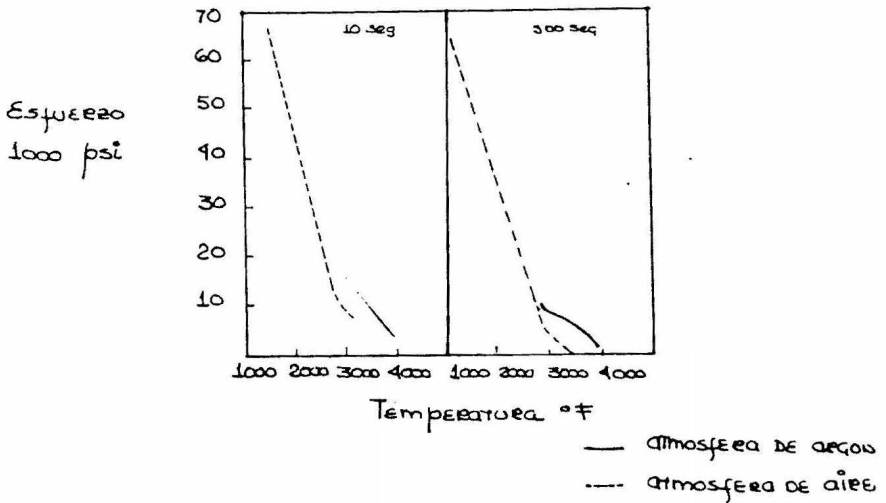
DIRECCION DE PRUEBA EN RELACION A LA DIRECCION DE LAMINADO	TRATAMIENTO TERMICO	RESISTENCIA A LA TENSION (psi)	LIMITE ELASTICO	ELONGACION (%) o REDUCCION DE AREA TRANSVERSAL
Paralelo	Aliviado de tensión (regocido)	91300/105,500	79,700/90,800	20/27
Transversal	Aliviado de tensión (regocido)	91500/106,200	82,700/95,800	16/24
Paralelo	Recristalizado (normalizado)	62,200/66,500	45,500/61,300	40/52
Transversal	Recristalizado (normalizado)	58,200/66,000	43,700/58,500	16/57



PROPIEDADES DE RUPTURA. Las curvas de esfuerzo-deformación para el Molibdeno, considerando Molibdeno recristalizado a 2150°F durante una hora son las siguientes:



Efecto del medio corrosivo y temperatura de prueba sobre el límite de ruptura a 10 y 500 segundos.



## RESISTENCIA A LA CORROSION.

La resistencia del Molibdeno a la corrosión es una de las propiedades en potencia no desarrolladas completamente para este elemento, aunque últimamente ha sido más aprovechada. Ha dado buen servicio en las aleaciones empleadas para plantas petroquímicas en donde se trabaja con ácido sulfúrico a altas temperaturas.

Particularmente, el Molibdeno tiene alta resistencia a la corrosión por ácidos minerales. Datos de la Universidad del Estado de Ohio en Estados Unidos indican que por un amplio margen, el Molibdeno ha sido superior a los materiales convencionales recomendados para servicios anticorrosivos.

### ACIDO CLORHIDRICO

% HCl	Temperatura en °F	Aereación	Velocidad de corrosión (MPY)		
			Molibdeno no aleado	14% de Si y 3% de MoFe	70% de Ni y 30% Mo aleado.
5	ambiente	aire	0.40	---	7.8
		oxígeno	0.27	---	---
	160	no	1.1	18.0	13.0
		oxígeno	1.4	17	25
	ebullición	no	3.6	79	130
	20	ambiente	aire	0.16	--
no			0.58	35.0	9.2
160		aire	1.4	53	24
		no	0.90	230	27
ebullición		no	0.90	230	27
37		ambiente	aire	0.16	--

ACIDO SULFURICO

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Temperatura C <sup>o</sup> F	Aeración	Velocidad de Corrosión MPH		
			Molibdeno No	14% SiFe	14% Si y 3% MoFe
10	160	Nitrógeno	0.22	--	---
		Aire	1.44	---	---
		Oxígeno	9.1	---	---
	Ebullición 400	No	6.6	---	---
		No	0.77	---	---
	20	160	Nitrógeno	0.18	---
Aire			0.82	---	---
Oxígeno			3.4	---	---
400		No	3.7	---	---
40	160	No	0.74	11	2.9
		Aire	0.9	10	---
		Oxígeno	1.4	---	---
	Ebullición	No	2.5	5.9	1.6
		No	0.70	0.13	0.20
75	160	Aire	0.15	---	---
		Ebullición	No	34	0.26
	95	160	No	0.12	0.02
Aire			0.21	0.36	---
Ebullición	No	No	Disuelto	---	---

NOTA: Los rangos de las variables se fijaron conforme a los usos de las diferentes aleaciones.

ACIDO FLOURHIDRICO

Velocidad de Corrosión MPH

%HF	Temperatura of	Aleación	Molibdono no aleado	Aleación 70% de Cu y 30% de Ni
25	Ambiente	No	0.13	2.6
		Aire	0.22	---
	212	No	3.1	55
		Aire	20	---
49	Ambiente	No	0.14	4.1
		Aire	0.08	---
	212	No	2.3	75
		Aire	16.0	---

ACIDO FOSFORICO

Velocidad de Corrosión MPH

%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temperatura	Aleación	Molibdono no aleado	Acero Inox.	Aleación 70% Ni y 30% Mo
10	Ambiente	Aire	0.27	0.18	1.7
	212	No	2.4	0.18	24
	Ebullición	No	1.3	6.7	19
50	Ambiente	Aire	0.25	0.06	0.40
	212	No	1.5	1.7	2.5
	Ebullición	No	1.5	5.4	7.1
85	Ambiente	Aire	0.20	0.8	0.16
	212	No	0.29	20	0.83
	Ebullición	No	1.4	770	1.9

NOTA: Para acero inoxidable se tomaron periodos de 48 horas.

**EXTRACCION Y CONVERSION**

## EXTRACCION DEL MOLIBDENO

En los yacimientos se le encuentra principalmente como  $\text{MoS}_2$  o Molibdenita el cual es el único material que se recupera en el proceso.

Aunque la molibdenita puede ser extraída por métodos hidrometalúrgicos el contenido es tan pequeño que resultaría incosteable hacerlo. En los yacimientos se encuentra también pirita junto con la molibdenita en un cien por ciento que alcanza rangos del 2 al 5, asimismo un porcentaje de calcopirita de 0.03 a 0.05%. El contenido que lleva el cobre no es considerable como para hacer económica su recuperación y su eliminación, lo mismo que la de las piritas, causan problemas para la extracción final del molibdeno ya que en la tostación tienden también a aglomerarse.

Dado el alto grado de diseminación de la molibdenita y de la necesidad de eliminar el contenido de fierro y cobre, el pulverizado fino - seguido de flotación, es el único medio práctico de concentración. Dicho método se describe a continuación.

Los pasos que se siguen son trituración, pulverización fina, concentración y conversión de sulfuro a óxido.

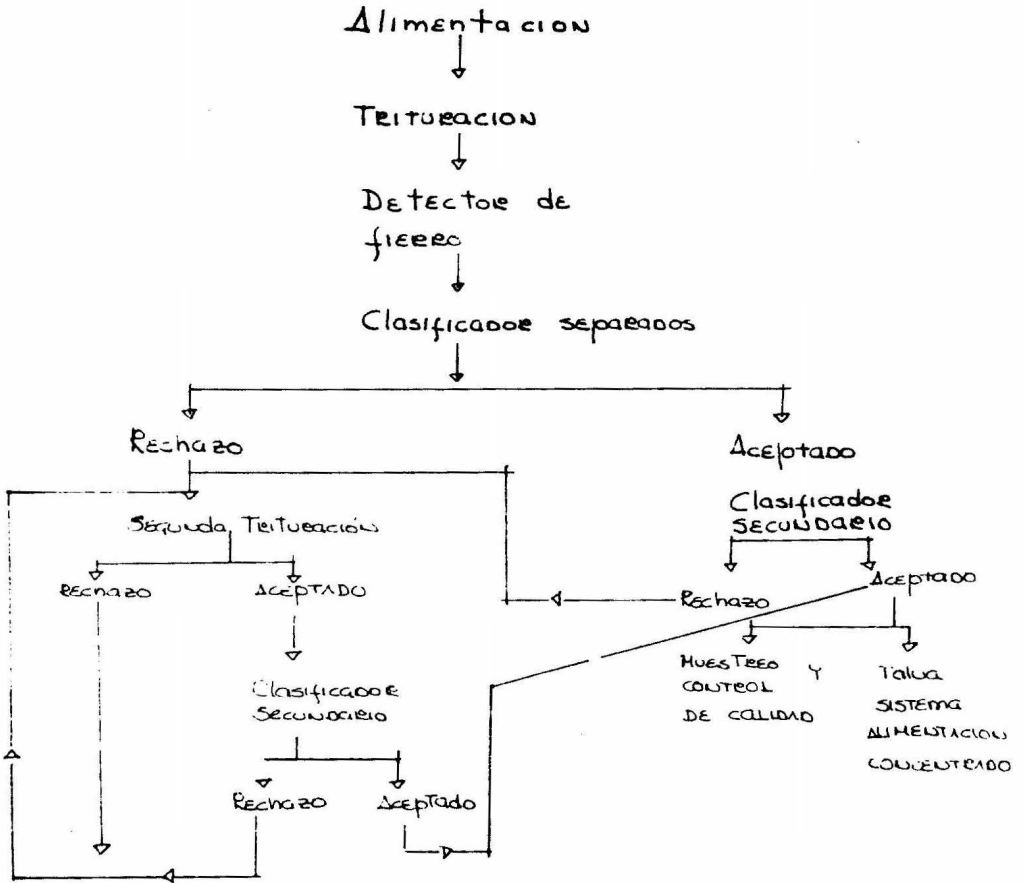
TRITURACION.- Los trituradores reducen el diámetro aproximadamente 9 pulgadas y este mineral se vuelve a reducir en un triturador de cono hasta dos pulgadas aproximadamente.

(Diagrama en la siguiente hoja)

CONCENTRACION.- Hay dos factores que controlan la extracción del Molibdeno y son: 1o. La molibdenita es uno de los minerales de más fácil flotación, se puede tener una alta recuperación cuando la flotación se realiza con aceite de pino si el mineral se ha liberado de la ganga o matriz no aprovechada; 2o. El grado de diseminación tan alto que tiene este mineral.

El paso siguiente a la concentración es la conversión.

DIAGRAMA DE SISTEMA DE TRITURACION DEL MINERAL



La temperatura de reducción varía, pero generalmente el primer -- paso se realiza entre 600 y 700°C y el segundo paso entre 950 y 1100°C. Las condiciones de reducción (temperatura tiempo y flujo de hidrógeno) -- tienen influencia en el tamaño del polvo producido, el cual es del or-- den de 0.1-6 micrones.

FUNDICION DEL POLVO DE MOLIBDENO.- Esta técnica se ha adoptado - - mundialmente dada la dificultad de producir masivamente molibdeno fundi-- do a base de un fundido convencional por el alto punto de fusión de es-- te metal, ya que también con este método resulta mucho más fácil la pos-- terior fabricación de alambre, hojas y varilla de Molibdeno.

El polvo de este metal obtenido por el método anteriormente descri-- to, es sometido a presión en recipientes de acero hasta convertirlo en-- barras. La presión es suficientemente grande para permitir un sinteri-- do sin necesidad de un presinterizado. La barra formada es sujeta -- verticalmente entre dos electrodos que consisten en un par de piezas de cobre cubiertas en las caras con Molibdeno y conectadas con caimanes en su parte baja, las cuales son sumergidas en Mercurio. Las barras men-- cionadas son depositadas en el horno y se procede a sustituir el aire -- con hidrógeno seco y una corriente eléctrica de varios cientos de ampe-- res, (del largo de la barra dependerá la cantidad de amperes), es pasa-- da a bajo voltaje a través de la barra.

La temperatura de sinterizado es superior a los 2,000°C y entonces se moldean las barras sinterizadas en forma de hojas o de alambre. Du-- rante el moldeado la temperatura es continuamente reducida para garan-- tizar que se trabaja bajo su temperatura de recristalización.

Un segundo proceso de fundición del polvo del Molibdeno es el - --



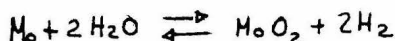
Proceso Westinhouse que veremos a continuación.

PROCESO WESTINHOUSE.- La principal diferencia del proceso anterior y este método consiste en que el sinterizado del polvo de metal compactado se lleva a cabo en este último a temperaturas considerablemente - - más bajas. Este sinterizado se realiza por medio de una exposición del polvo a una atmósfera de Hidrógeno que contiene una cantidad controlada de vapor de agua.

Considerando que la técnica ordinaria de fundición de polvo lleva a cabo el sinterizado a una temperatura aproximada al 90% del punto de fusión, en este método se usan temperaturas comparativamente bajas del orden de 1,500 a 1,700°C. Estas temperaturas pueden obtenerse en hornos standard con resistencias de alambre de Molibdeno.

Como se ha mencionado, una parte fundamental del proceso es el uso del hidrógeno saturado y por lo tanto la cristalización inducida por la presencia de vapor de agua, la cual acelera el sinterizado de partículas de Molibdeno tiene lugar a temperaturas bastante bajas (600 - 700°C) pero una mayor temperatura se requerirá para lograr el efecto suficiente de manera que resulte un sinterizado completo en corto tiempo.

El calentamiento en una atmósfera como la necesaria en este método provoca una reacción de óxido-reducción entre el metal y el hidrógeno- - vapor de agua.

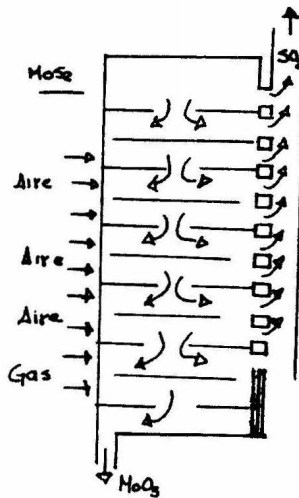


El uso de tal atmósfera provoca una reacción reversible y provee - un método de aglomeración para obtener masas compactas, aproximando la densidad y estructura de metal fundido o colado a temperaturas bastante abajo de la temperatura de fusión del metal.

Se cree que una fase atómica o una fase de vapor del metal existe.

CONVERSION.- El concentrado es tostado en hornos de túnel, y el producto es conocido como concentrado tostado el cual comprende Mo-  
libdato de calcio, briquetas de óxido, óxido puro, ferroaleaciones y algunos productos químicos puros.

La operación se lleva a cabo en un horno en el cual el precalentado se efectúa por medio de quemadores de gas natural, colocados en forma alterna.

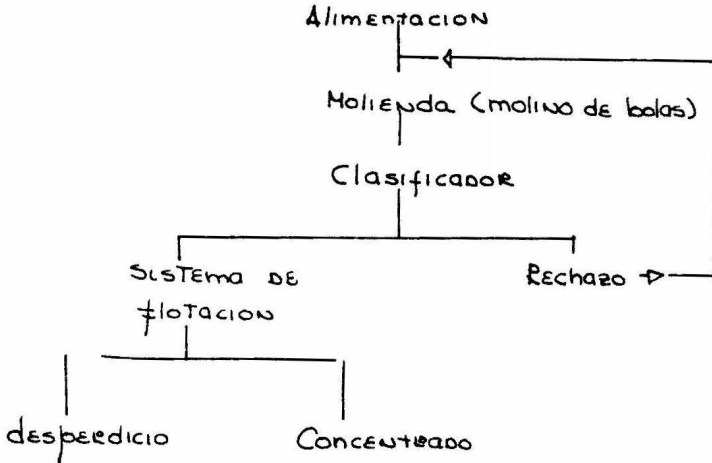


Cada una de las chimeneas del horno excepto las últimas dos, están equipadas con una salida individual de gas las cuales están conectadas con un escape común vertical el cual alcanza hasta la parte superior del horno.

CONVERSION A MOLIBDENO METALICO.- Esta conversión se lleva a cabo mediante una reducción del trióxido de molibdeno con hidrógeno, la cual se efectúa en hornos continuos que alcanzan grandes temperaturas.

La reducción se efectúa en dos pasos:

DIAGRAMA DE FLUJO DE CONCENTRACION PRIMARIA.



El concentrado impuro de la flotación primaria, se le somete a un remolido y una limpieza tal que se puede alcanzar la calidad necesaria para el producto final que se pretende procesar, es decir, se aumenta la ley del mineral que se está trabajando.

El cianuro de sodio es usado como agente inhibidor para el control de la pirita y la chalcopirita y durante la concentración, puesto que no las deja flotar. Los agentes alcalinos tales como el carbonato de sodio se usan para minimizar el efecto negativo causado por las sales de fierro en la flotación.

Aunque el uso de aceite de pino ha dado buen resultado para la recuperación de la molibdenita, la adición de hidrocarburos ha incrementado el porcentaje de recuperación.

en el momento de la reacción, por lo que los átomos son llevados por -- fuerza de cristalización hacia el núcleo del cristal. Estas fuerzas son lo suficientemente grandes para causar la contracción necesaria a temperaturas bastante menores que las del punto de fusión, de manera que el producto es tan denso como el metal fundido.

Concluyendo, esta técnica consiste en calentar piezas de Molibdeno presurizado en una atmósfera reactiva y a una temperatura que varía entre 1500 y 1700°C y en una variación de tiempo de dos a tres horas. Este método no sólo se aplica a barras sino también a una gran variedad de piezas. El calor se aplica en forma externa, lo que da por resultado un calentamiento muy uniforme ocasionando que el metal como producto final tenga un tamaño de grano más pequeño y uniforme que el obtenido por el método convencional. Asimismo, el Molibdeno producido por este método tiene un alto porcentaje de grano de  $28,000/\text{mm}^2$ , lo cual es des-- usado en otros métodos.

FUNDICION DE MOLIBDENO.-- Aunque por su alto punto de fusión tal -- fundición no es práctica para llevarse a cabo en refractarios conven-- cionales, puede llevarse a cabo por medio de hornos de arco eléctrico o de inducción.

En esta operación de fundición se incluye la mezcla del óxido de -- Molibdeno con el óxido de otros metales para propósitos de aleación y o con carbón para fines de reducción.

Un paso importante en el desarrollo de los métodos de fundición -- fue el dado por Parke y Ham en 1943 quienes crearon el método de fundi-- do y vaciado en el cual se usa un arco eléctrico operando en vacío tra-- bajando con un electrodo vertical opuesto a un electrodo líquido.

A continuación aparece un diagrama simplificado en el cual se -- muestra un electrodo superior hecho de una serie de barras de Molibdeno compactado y sinterizado ensabladas juntas.

El arco se controla bajando automáticamente el electrodo superior.--

Las gotas del Molibdeno formadas al final del electrodo caen en el recipiente del líquido a una velocidad de 8-6 gramos por segundo o cincuenta libras por hora.

**P R I N C I P A L E S   C O M P U E S T O S**

## PRINCIPALES COMPUESTOS

**ALEACIONES.**— La posible aplicación del Molibdeno en industrias en las cuales se trabaja en altas temperaturas, así como en la industria de la construcción permitieron el desarrollo de investigaciones sobre aleaciones del Molibdeno, ya que por experiencia se sabe que las propiedades mecánicas de ese metal son por lo general inferiores a las de sus aleaciones.

Un requerimiento importante para la aleación, es la necesidad de desarrollar una aleación capaz de ser tratada con calor, ya que existen ciertas aleaciones que no responden a algunas formas de tratamiento térmico.

Por lo cual haremos breves consideraciones teóricas sobre aleación del Molibdeno antes de ver sus propiedades.

Las fases finales en muchos diagramas de equilibrio que son hechos de soluciones sólidas, las cuales poseyeron la misma estructura cristalina constituyeron el primer paso en la promoción de aleaciones. Por otro lado se ha podido conocer por medio de sistemas binarios de ciertos metales mono y divalentes, que la formación de las más comunes aleaciones dependen del tamaño atómico relativo de la valencia, y de la electronegatividad de los metales soluto y solvente. Estos principios tuvieron reconocimiento, un reconocimiento general.

**Primer factor.**— Tamaño atómico relativo.

La formación de las soluciones sólidas antes mencionadas se ven favorecidas si los elementos que las componen tienen diámetros atómicos parecidos con un límite de más o menos del 15% a la del diámetro atómico del solvente. Si la diferencia excede este límite, la solubilidad se restringe, y en el caso de solventes que posean un diámetro atómico favorable y una estructura cristalina similar o igual tendrán una solubilidad completa.

Esto es con referencia al diámetro atómico, ahora con referencia al factor relativo de valencia se ha encontrado que para muchas aleaciones de ciertos metales univalentes con elementos de los últimos subgrupos "B" la solubilidad es mayor en el metal que en el elemento de alta valencia.

Un tercer factor es la electronegatividad.- Mientras más electro-negativo sea el soluto, y más electropositivo sea el solvente, mayor será la tendencia a restringirse la solubilidad sólida por la formación de un compuesto independiente del factor tamaño atómico.

TABLA DE ALGUNOS ELEMENTOS CON 20% DE LIMITE DE DIAMETRO CON RESPECTO AL Mo. (2.7196 AMSTRONGS)

GRUPO PERIODICO	ELEMENTO SOLUTO	TAMAÑO ATOMICO RELATIVO
I	Li	Favorable
	Cu	F
	Ag	F
	Au	F
II	Be	Desfavorable
	Mg	D
	Zn	F
	Cd	F
	Hg	F
III	Al	F
	Ga	F
IV	Si	F
	Sn	F
	Pb	Dudoso
V	P	Desfavorable
	As	F
	Sb	F
	Bi	F
VI	Se	F
	Te	F
VII	Mn	Desfavorable
		F
		F
VIII	Fe	F
	Co	F
	Ni	F
	Pd	F
	Ir	F
	Pt	F



De los elementos de los grupos I y II solamente al berilio se le ha determinado su solubilidad en Molibdeno, la cual es de hecho pequeña.

Elementos de los grupos V y VI, tales como el cromo, tungsteno y vanadio, tienen solubilidad completa con el Molibdeno a cualquier temperatura. Con respecto al grupo IV, existe una solución sólida completa en el sistema molibdeno-titanio, pero la solubilidad del zirconio es menor del 10%, debido posiblemente a que el tamaño atómico relativo es desfavorable.

Los nueve elementos de transición del grupo VIII tienen factor de tamaño favorable; sin embargo con respecto a este grupo sólo se tiene información detallada de diagramas de equilibrio de cobalto, hierro y níquel.

#### CLASIFICACION DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO.

Los sistemas binarios se pueden clasificar de acuerdo a la constitución de aleados ricos en molibdeno en tres grupos.

1.- Sistemas en los cuales existe solubilidad sólida completa a cierta temperatura (depende del arreglo de fases).

2.- Sistemas en los cuales hay una reacción peritécnica al final del diagrama.

3.- Sistemas en los cuales se forma un eutéctico al final del diagrama.

Dentro del primer sistema están:

Mo-Cr	Solubilidad completa a todas las temperaturas.
Mo-Ta	" " " " " "
Mo-Ti	" " " 35°C.
Mo-V	" " " todas las temperaturas.

Dentro del segundo sistema estarán:

Mo-Al	Fase intermedia basada en el $Mo_3Al$ formado
Mo-Fe	" " " " " $FeMo$ formado
Mo-Co	" " " " " $Co_2Mo_3$ formado
Mo-Ni	" " " " " $NiMo$ "

El tercer sistema comprende:

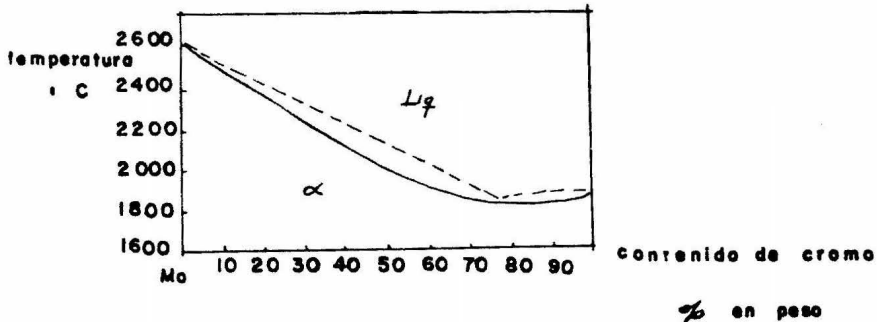
Mo-Be	Eutéctico entre solución de molibdeno sólido y $MoBe_2$
Mo-B	" " " " " " $Mo_2B$
Mo-C	" " " " " " $Mo_2C$
Mo-Si	" " " " " " $Mo_3Si$

Aquí incluiremos los siguientes diagramas del primer grupo:

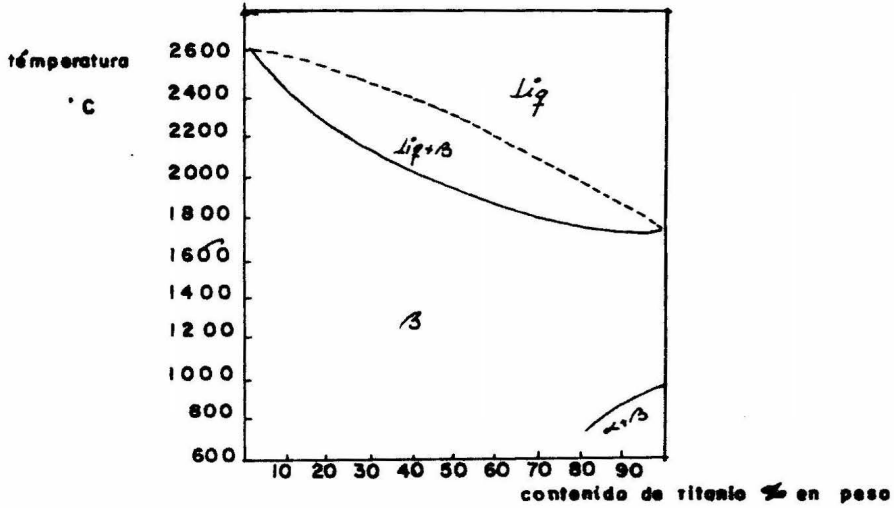
Mo-Cr.- Se le ha dado una considerable atención a este sistema.-

Estudios metalográficos, rayos X han indicado que se trata de una solución sólida continua.

DIAGRAMA.-

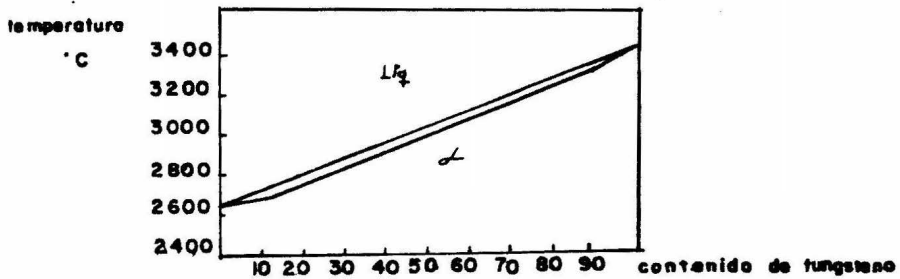


Molibdeno Titanio.- Se determinaron los sólidos por exámen de metalografía de aleaciones, que fueron checadas a varias temperaturas. Se encontró que la temperatura adecuada es más o menos 25°C. No se han determinado los líquidos, por lo tanto la línea punteada en la figura que sigue es hipótetica:



Molibdeno Tungsteno.- Se ha demostrado que existe una completa solución sólida, por exámenes o pruebas de metalografía, con análisis de Rayos X y por mediciones de resistencia eléctrica.

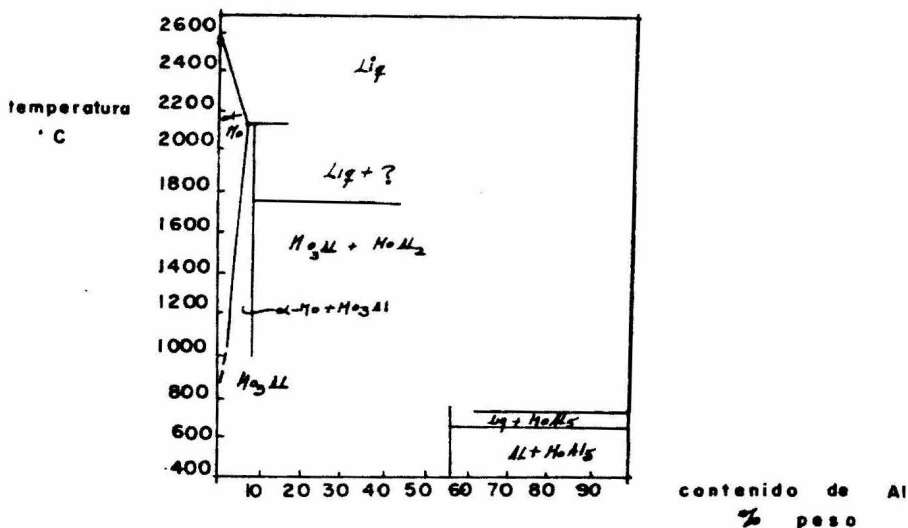
DIAGRAMA.- Se encontraron los datos de líquidos y sólidos que se dan en la siguiente figura:



Pasamos ahora a ver los sistemas peritéticos, comenzando por el sistema Mo-Al. En estudios hechos en el final del diagrama del molibdeno puede verse que la solubilidad de Al en Mo estuvo determinada por la variación en el parámetro de lattice en un rango de temperatura de 1300 a 2150°; hay cerca de 6.4 por ciento de aluminio a 2150°, decreciendo hasta 2% a 1300.

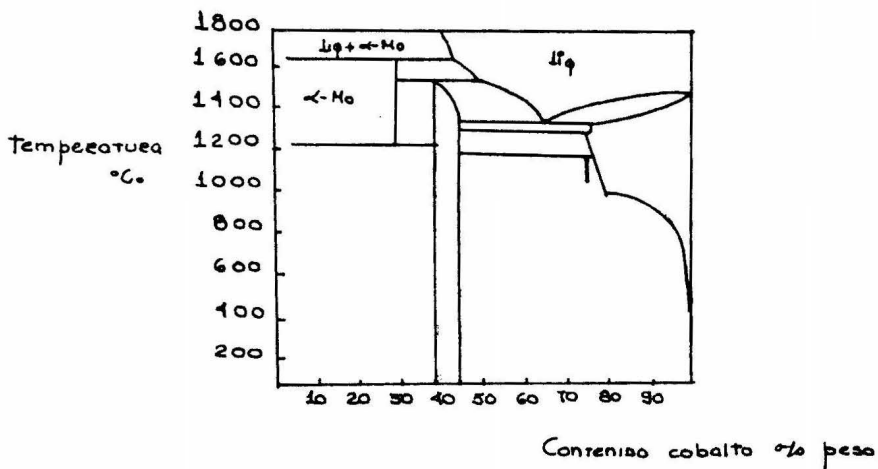
La primera fase nueva formada peritéticamente a 2150° fue denominada como Mo<sub>3</sub>Al, también se encontró que aleaciones con un 10 a 40% de Molibdeno mostraron una estructura eutéctica la cual consistía en Mo<sub>3</sub>Al y Mo<sub>2</sub>Al (su temperatura eutéctica fue de 1760° con un 23% de aluminio en la composición).

El final del diagrama rico en aluminio (0.35% de Mo) muestra un eutéctico horizontal a 660 grados y un peritético horizontal a 735°, además la posibilidad de otro horizontal a 1130. (No se tiene información de fases intermedias).



Sistema Co-Mo.- El más reciente diagrama obtenido es el de Sykes y Graff. En este diagrama aparecen cuatro fases intermedias:

- 23% Co ( $\text{Co}_2\text{Mo}_3$ ),
- 33-43% Co ( $\text{CoMo}$ ),
- 63-69% Co y
- 75% Co.



La solubilidad sólida del cobalto en Molibdeno se determinó a -- partir de medidas realizadas a parámetros de "lattice". Resultó una -- solubilidad de 0.55% a 1100°C, incrementando a 2.75% a 1500°C.

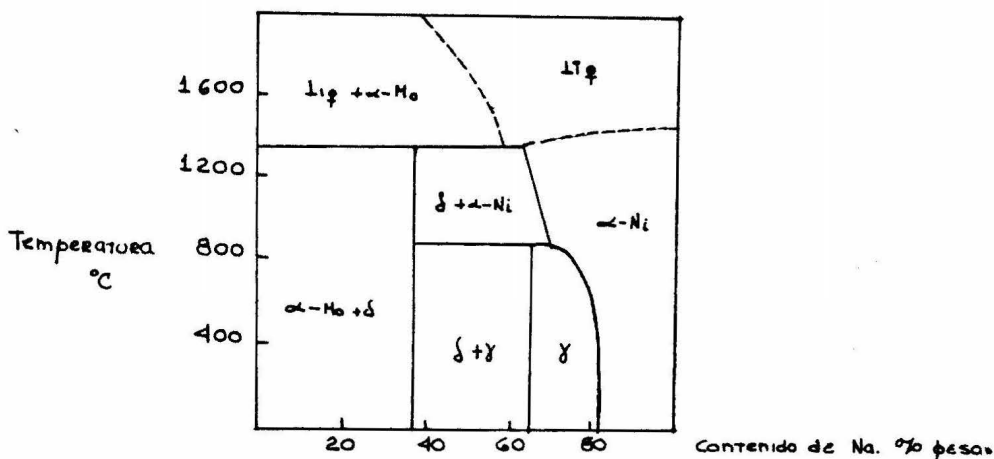
#### Sistema Mo-Fe.

A continuación se muestra el diagrama construido por Sykes, en -- el cual existen dos fases intermedias, basadas en las composiciones --  $\text{FeMo}$  y  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ .

### Sistema Mo-Ni.

El diagrama más reciente fue elaborado por Ellinger, el cual comprende tres fases intermedias:

$Ni_4Mo$ ,  $Ni_3Mo$  y  $NiMo$ .

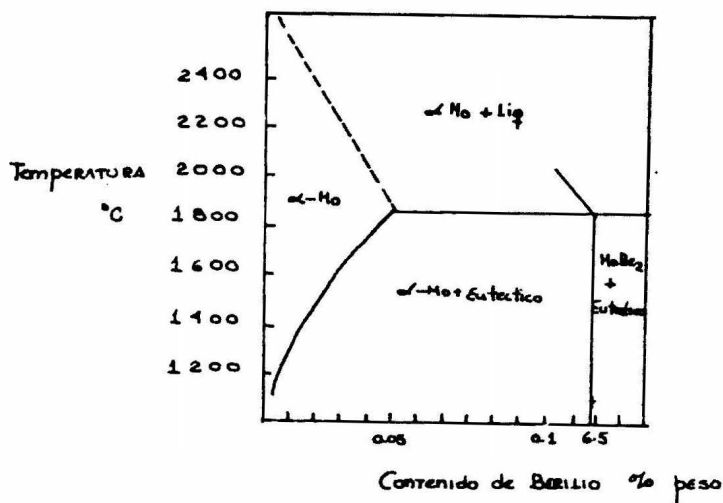


La solubilidad encontrada por parámetros de lattice, medidos con Rayos X dan por resultado lo siguiente: Solubilidad de 0.52% a 1200°C, incrementada a 0.8% a 1350°C.

### SISTEMAS EUTECTICOS.

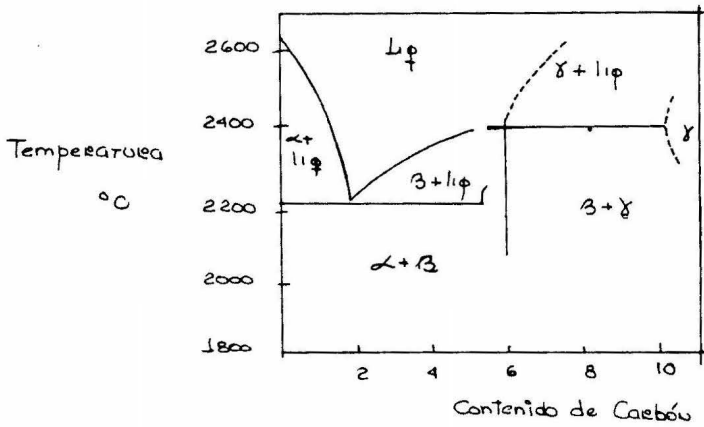
#### Sistema Mo-Be.

La Climax Molibdenum Co., ha investigado aleaciones que contienen arriba del 3% de Be (con 0 a 0.5% de C) y ha dado una diagrama con 7% de Berilio). La solubilidad en sólido del Berilio resultó ser de 0.05 a 1850°C (la temperatura eutéctica), decreciendo hasta 0.01% a 1300°C. La composición eutéctica se fijó en aproximadamente 6.5% de Berilio por examen metalográfico, y el compuesto en el eutéctico fue identificado como  $MoBe_2$ , ya que por métodos de Rayos X, las líneas en el "powder pattern" correspondieron a las reportadas para este compuesto.



#### Sistema Ni-C.

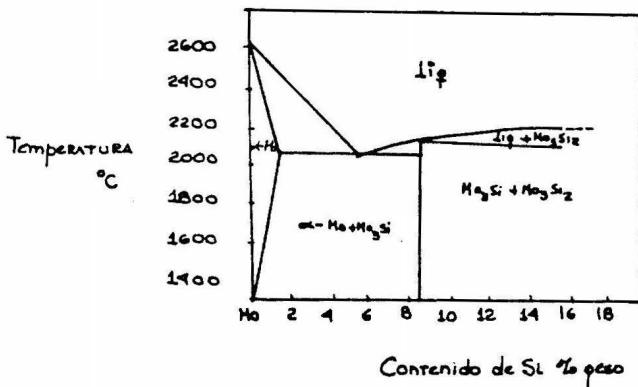
F. Sykes investigó aleaciones con un contenido mayor del 12% de C, obteniendo un diagrama en el que aparecen dos fases intermedias basadas en las composiciones Ni<sub>2</sub>C y NiC. El primero existe sobre un rango de 5 a 6% de C, entre 1400 y 2400°C, formando un eutéctico cerca del 1.8% y 2200°C. El segundo se forma arriba de los 2400°C. La solubilidad es de 0.004%, incrementándose a 0.018% a 2200°C.



Sistema Mo-Si.

El diagrama de equilibrio fue presentado por la Citrax con un 16% de Sílice. La solubilidad del Si en el Mo fue de 0.27% a 1130°C e incrementada a 1.65% a 2070°C.

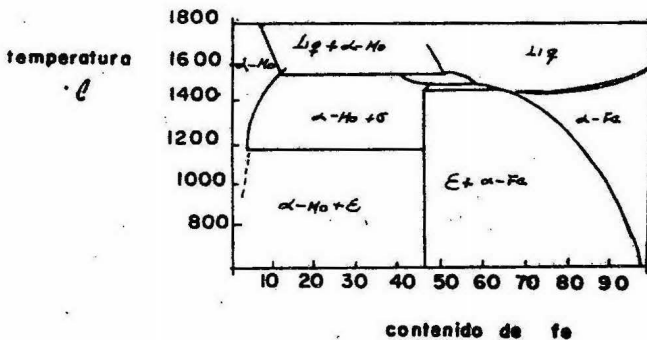
Existe un eutéctico en el 5.5% de Si.





Exista alguna divergencia en cuanto a la estructura del  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ . Hay quien considera que tiene estructura romboédrica y propone la fórmula  $\text{Fe}_7\text{Mo}_5$ ; sin embargo Goldschmidt encontró que esta fase intermedia tiene estructura hexagonal de composición  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ .

El  $\text{FeMo}$  es estable arriba de los  $1180^\circ\text{C}$  y se forma por una reacción peritética a  $1540^\circ\text{C}$ . Existen bajo el rango de composición de 55 a 66% de Molibdeno. El  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  es estable arriba de  $1480^\circ\text{C}$  (su punto de fusión), y existe sólo en un pequeño rango de composición.



Hay una pequeña diferencia de opinión acerca de la solubilidad del Hierro en el Molibdeno. La Climax Molybdenum Co., reporta 2.6% de Fe a  $1000^\circ\text{C}$ , incrementado a 10.5% a  $1500^\circ\text{C}$ . Sin embargo Sykes da una solubilidad de 6% a  $1100^\circ\text{C}$ . Goldschmidt reporta 4% de Fe a  $620^\circ\text{C}$ .

## SISTEMAS TERNARIOS.

### Sistema Cr-Mo-Fe.

Existen estudios de J.W. Putman quien presentó un diagrama en el cual existen secciones isotérmicas a  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  y  $900^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado Bean y Duwes dan una sección isotérmica a  $650^{\circ}$ , la cual consiste en una extrapolación de los diagramas de Putman. Ninguno de ellos encontró sistemas ternarios, sin embargo Goldschmidt estudió aleaciones preparadas por polvo fundido (de metal) y da una "sección exploratoria" basada en análisis de Rayos X, de especímenes calentados 60 horas a  $620^{\circ}$ . Goldschmidt reporta un compuesto ternario con una composición aproximada  $\text{Fe}_4\text{CrMo}_2$  teniendo un rango de considerable homogeneidad entre 20 a 37% de Molibdeno. J.G. McMullin reportó una fase ternaria de composición aproximada  $\text{Fe}_3\text{CrMo}$  en las secciones isotérmicas a  $815$  y  $900^{\circ}\text{C}$ .

Como un resumen de los diferentes resultados de los métodos usados por los autores mencionados tenemos:

	Aleación preparada por:	Homogeinización	Tratamiento Calorífico.
Putman	Arc melting	$1300^{\circ}\text{C}/24$ hrs.	$900^{\circ}\text{C}/1000$ hrs.
McMullin	" "	$1150^{\circ}\text{C}/16$ hrs.	$900^{\circ}\text{C}/72$ hrs.
Bean y Dawes	Powder metallurgy	$1370^{\circ}\text{C}/4$ hrs.	$650^{\circ}\text{C}/140$ hrs.
Goldschmidt	" "	$1400^{\circ}\text{C}/16$ hrs.	$620^{\circ}\text{C}/60$ hrs.

Se puede decir que la interpretación que Goldschmidt hace de sus estudios de Rayos X al modelo por él propuesto, sean los más acertados, ya que el tratamiento calorífico hecho por él, es el más corto comparándolo con el utilizado por los otros investigadores.

DIAGRAMA (Sección isotérmica McMullin)

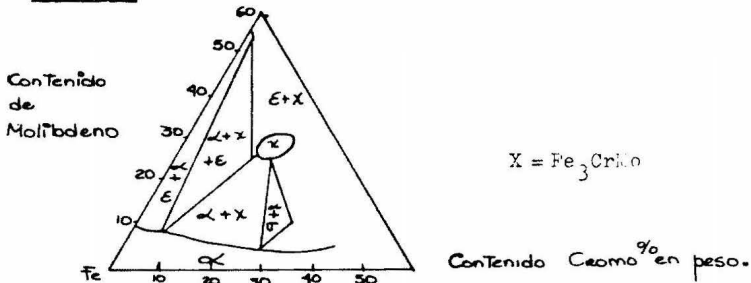


DIAGRAMA Mo-Cr-Fe (900°C sección isotérmica), según Futman.

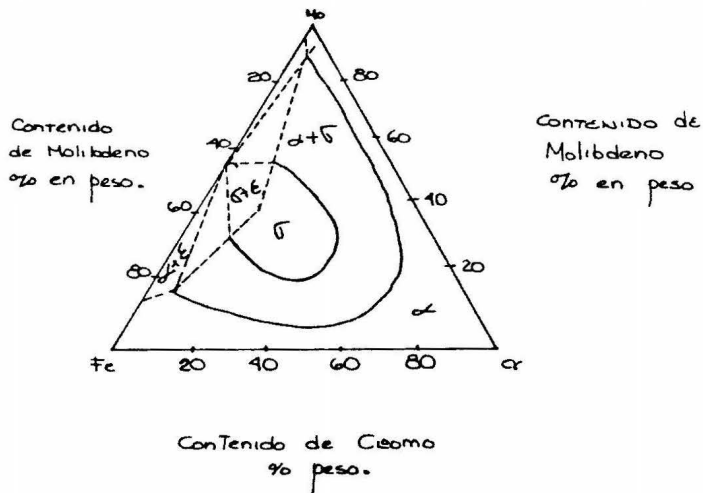


DIAGRAMA del sistema Mo-Cr-Co (sección isotérmica 1200°C).

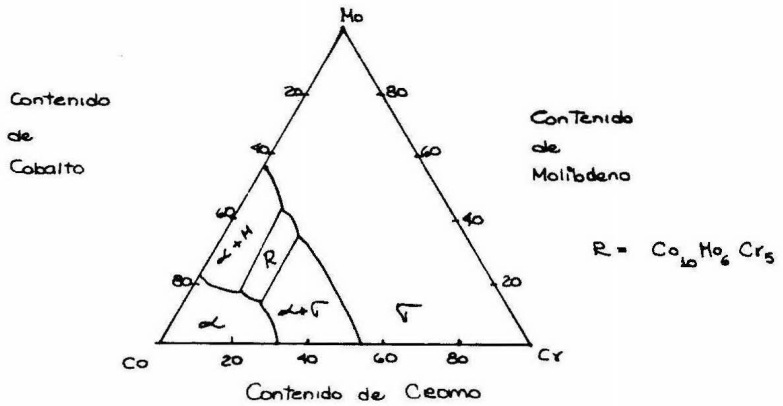
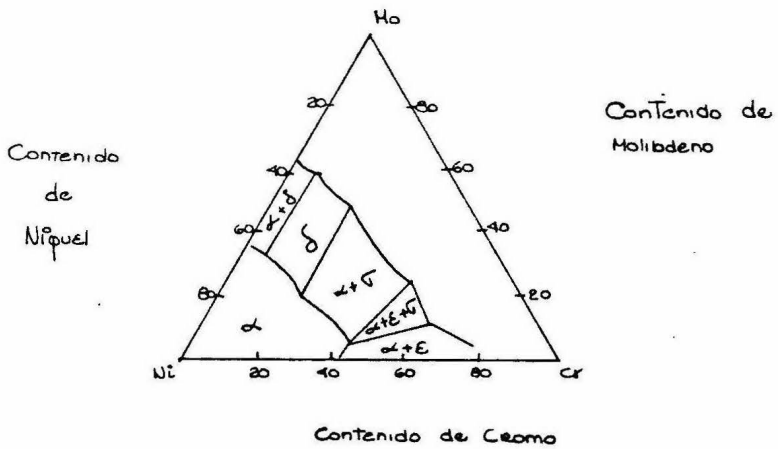


Diagrama del sistema MoCrNi (sección isotérmica 1200°C)



Se conocen muy pocos compuestos simples del molibdeno, ya que éste tiene gran tendencia a formar complejos. Aquí mencionaremos los compuestos más conocidos, así como sus obtenciones, sus posibles usos y propiedades.

a).- Hexacarbonil molibdeno  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (el molibdeno actúa con valencia cero). Puede ser preparado a través de polvo de molibdeno metálico y monóxido de carbono bajo condiciones de gran presión, pero más frecuentemente es preparado de pentacloruro de molibdeno, polvo de zinc y monóxido de carbono a una presión de 90 a 120 atmósferas en ausencia de oxígeno y humedad formando cristales blancos que tienen un Sp gr de 1.96.

Entre sus principales propiedades tienen: presión de vapor a  $20^\circ\text{C}$  0.1mm, a  $55^\circ\text{C}$  2.3 mm. y a  $150^\circ$  se descompone sin fundirse, sin embargo abajo de esta temperatura es bastante estable. Es insoluble en agua y soluble en éter. Reacciona con muchos tipos de compuestos orgánicos, lo que da una gran variedad de compuestos orgánicos del molibdeno.

b).- Haluros y Oxihaluros del molibdeno.- Estos compuestos han recibido mucha importancia últimamente, dada su aplicación en catálisis.

Los principales haluros y oxihaluros se enumeran a continuación:

<u>Fluoruros</u>	<u>Cloruros</u>	<u>Bromuros</u>	<u>Yoduros</u>
$\text{MoF}_6$	$\text{MoCl}_5$	$\text{MoBr}_4$	$\text{MoI}_3$
$\text{MoF}_5$	$\text{MoCl}_4$	$\text{MoBr}_3$	$\text{MoI}_2$
$\text{MoF}_4$	$\text{MoCl}_3$	$\text{MoBr}_3$	
$\text{MoF}_3$	$\text{MoCl}_2$	$\text{MoOBr}_3$	
$\text{MoF}_2$	$\text{MoOCl}_4$	$\text{MoO}_2\text{Br}_2$	
$\text{MoOF}_4$	$\text{MoOCl}_3$		
$\text{MoOF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MoOCl}$		
$\text{MoO}_2\text{F}_2$	$\text{MoO}_2\text{Cl}$		
	$\text{MoOCl}_2$		
	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$		
	$\text{Mo}_2\text{OCl}_8$		

Propiedades: son extremadamente reactivos a la atmósfera y a la humedad por lo cual deben ser manejados en atmósferas inertes. -- Por ejemplo el penta cloruro es convertido por la acción de la atmósfera en oxitetra cloruro.

Todas las series presentan un amplio rango de color, volatilidad y estabilidad.

De su preparación podemos decir que los miembros más altos de cada una de las series, puede ser preparado por halogenación directa del molibdeno metal, y los haluros más bajos son preparados generalmente por reducción de miembros más altos de la serie correspondiente con hidrógeno o con algún hidrocarburo. Por ejemplo  $\text{MoCl}_5$  a  $\text{MoCl}_4$  y el  $\text{MoOCl}_4$  a  $\text{MoOCl}_3$  por una reacción de reflujo con benceno.

Ahora, con respecto a usos, estos compuestos se utilizan como ya mencionamos antes en dos áreas principales: 1.- En catálisis y 2.- En la reducción a molibdeno metálico en el proceso de recuperación de este metal.

c).- Oxidos e Hidróxidos.- Actualmente se considera a los sistemas oxígeno molibdeno bastante complejos y no completamente definidos.

Muchos de los óxidos del molibdeno son preparados calentando mezclas estequiométricas de oxígeno y el metal. A continuación enumeramos los óxidos de molibdeno hasta ahora reportados.

El dióxido y el trióxido son los óxidos más comunes y más estables, y sabemos que la reducción del trióxido con hidrógeno a una temperatura entre 300 y 400 grados produce el  $\text{MoD}_2$  (a altas temperaturas la reducción prosigue hasta molibdeno metálico). También el bióxido puede ser reducido por medio de aire o  $\text{CO}_2$  a temperaturas elevadas. Este

bióxido de Mo es relativamente inerte, y no es afectado por ácidos - de oxidante o por álcalis.

El trióxido tiene un punto de fusión de 795 grados, y de ebullición de 1155; su temperatura de ebullición es aproximadamente de 700 grados. Se le considera uno de los compuestos más importantes del Mo, ya que la mayoría de los compuestos más importantes que contienen este metal son preparados directa o indirectamente del trióxido.

En sus propiedades vemos que reacciona con ácidos fuertes para formar el complejo  $\text{MoO}_2^{+2}$  (molibdenil) y el  $\text{MoO}^{+4}$  (molibdíl), cationes que pueden formar compuestos solubles, también reacciona rápidamente - con soluciones alcalinas formando molibdatos. Actualmente se le reduce a metal con fines comerciales (por medio de hidrógeno generalmente).

Se le puede preparar sometiendo al metal a una fuerte oxidación, pero comercialmente se le obtiene quemando molibdenita en aire, tal como se describe en el método de obtención de molibdeno metal a partir -- de mineral de molibdenita.

d).- Ácidos y sales.- El ácido molíbdico se le considera como - el más importante ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ó  $\text{MoO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ), ya que una serie de sales estables del tipo  $\text{X}_2\text{MoO}_4$  y  $\text{XMoO}_4$  y  $\text{X}_2(\text{MoO}_4)_3$  son formadas a partir de este ácido, por medio de neutralización, resultando molibdatos del metal respectivo.

En la siguiente tabla se enumeran las propiedades de algunos -- molibdatos:

Molibdato	Color	Punto de Fusión (°C)	Solubilidad	
$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	Blanco	2.66	702	44.81
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Blanco	3.28	686	39.38
$\text{K}_2\text{MoO}_4$	Blanco	2.342	919	64.57
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4$	Blanco	-	958	67.88
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	Blanco	-	936	67.07
$\text{CaMoO}_4$	Blanco	4.28	965	0.0050
$\text{SrMoO}_4$	Blanco	4.662	1040	0.003
$\text{BaMoO}_4$	Blanco	4.792	1480	0.0055
$\text{PbMoO}_4$	Blanco	6.811	1065	0.00002
$\text{MnMoO}_4$	Amarillo	-	850	-
$\text{FeMoO}_4$	Café oscuro	-	1040	0.0076
$\text{CoMoO}_4$	Violeta	3.6	970	-
$\text{NiMoO}_4$	Verde	3.5	820	-
$\text{CuMoO}_4$	Verde brillante	-	-	0.038
$\text{CdMoO}_4$	Amarillo *	5.347	700	0.067
$\text{ZnMoO}_4$	Blanco	-	483	0.5
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	Blanco	-	-	0.37

Estos molibdatos tienen variedad de aplicaciones sobre todo en algunas áreas de catálisis.

El molibdato de plomo (como vemos en el capítulo de aplicaciones) tiene aplicación como pigmento de la misma manera que el de Zn y el de Ca, pigmentos que son usados como inhibidores de la corrosión. Sales solubles como molibdato de sodio son usadas también como inhibidores de la corrosión, sólo que en soluciones acuosas.

Hasta aquí los compuestos más importantes del Molibdeno sin considerar las aleaciones, las cuales mencionaremos a continuación.



## COMPLEJOS:

Los complejos formados por el Molibdeno, son en su mayoría --- amiónicos y ocurren en estados de oxidación III, IV, V y VI.

El Molibdeno III forma complejos de tipo  $(Mo X_6)^{-3}$  con algunos halógenos la reducción electrolítica de una solución de  $Mo O_3$  en ácido clorhídrico concentrado, da una solución de Mo III en la forma de cloro complejos, de los cuales el  $(Mo Cl_6)^{3-}$  y el  $(Mo Cl_5 (H_2O))^{-2}$  pueden ser precipitados con soluciones de metales alcalinos. Las sales de -- estos complejos son rojas, estables en aire seco, pero rápidamente -- hidralizables y oxidables en presencia de agua. Son agentes fuerte--- mente reductores.

El  $H_3 Mo Cl_6$  reacciona con  $KHF_6$  fundido, para producir - - -  $K_3 Mo F_6$ . Otros complejos de Mo III son el tris acetil acetato, - - compuesto preparado recirculando Mo  $(CO)_6$  en acetil acetona y un com--- puesto de fórmula  $H_2 Mo (CN)_5$ .

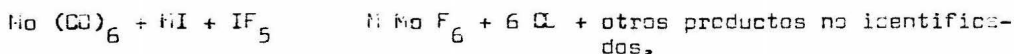
En el caso del Molibdeno IV los hexafluor molibdatos pueden -- ser obtenidos por reducción de  $Mo F_6$  con un exceso de ioduro de sodio. Estos hexafluor molibdatos son mucho más estables respecto a la hidrólisis, que las especies de Mo V.

Sin embargo, los más importantes complejos del Molibdeno IV -- son los octacianuros  $(Mo (CN)_8)^{-4}$ , formados con soluciones de Mo III- y Mo V con grandes excesos de cianuro de potasio.

Son estables frente a agentes oxidantes, y no son fácilmente -- hidrolizables. Los ácidos de estos complejos se dan como - - - - -  $H_4 (Mo (CN)_8) 6 H_2O$  que puede ser hidrolizado por oxidantes fuertes -- como el permanganato.

/...

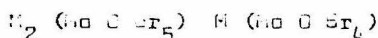
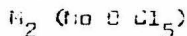
Para el Mo V todos sus complejos son amiónicos y pueden contener grupos cianuros, tiocianatos, halógenos u oxígeno. El hexafluoromolibdato puede ser obtenido como sal de cateón alcalino por medio de la reacción.



M = metal alcalino.

En la cual el  $\text{IF}_5$  sirve como solvente y como agente fluorante. -- Es también posible aislar  $\text{K}_3 \text{Mo F}_6$  del sistema de la reacción anterior - bajo ciertas condiciones.

Existe un número considerable de oxihaluros del metal pentavalente de fórmulas generales, tales como:



Los cuales son obtenidos reduciendo una solución acuosa doble - - exavalente con álcalis, haluros y medio ácido.

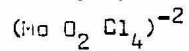
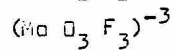
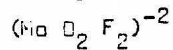
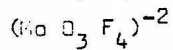
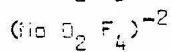
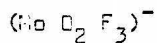
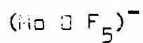
El  $\text{K}_4 (\text{Mo}(\text{CO})_6) 2\text{H}_2\text{O}$  puede ser oxidado con  $\text{Ce}$  para dar - - - -  $\text{K}_3 (\text{Mo}(\text{CO})_6)$  amarillo. Su ácido correspondiente puede ser aislado.

Por último para el Mo VI por reacción de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  con  $\text{IF}_5$  en exceso y en presencia de ioduro de potasio se obtiene el  $\text{K}_2 \text{Mo F}_8$ .

Los compuestos  $\text{Cs Mo F}_7$  y  $\text{Rb Mo F}_7$  pueden ser también obtenidos.

Se conocen numerosos complejos que tienen ligandos oxihaluros, - - como son:

/...



También se conocen algunos complejos molybdenil. Así si el  $\text{Mo O}_3$  es recirculado con acetilacetona, durante 18 horas, se obtiene el  $\text{Mo O}_2 (\text{Ac Ac})_2$ . Y si a una solución saturada de  $\text{Mo O}_3$  se le hace reaccionar con ácido sulfúrico concentrado, se obtienen cristales de molybdenil sulfato  $\text{Mo O}_2 \text{ SO}_4$ . Tratando este compuesto con alcali, se obtienen sales de fórmula  $\text{M}_2 (\text{Mo}_2 \text{ O}_6 (\text{SO}_4))$  y  $\text{M}_2 (\text{Mo O}_4 (\text{SO}_4)_3)$  donde  $\text{M}$  = metal alcalino.

**M E T O D O S   D E   A N A L I S I S**

## Métodos de Análisis.

Esta parte quedará subdividida en los siguientes incisos:

- A) Consideraciones generales y detección.
- B) Ataque a minerales de Molibdeno.
- C) Estimación, preparación y solución de la muestra y separaciones.
- D) Métodos de determinación: gravimétricos  
volumétricos  
colorimétricos.
- E) Determinación de Molibdeno en aceros.
- A) Consideraciones generales y detección.

Los minerales de Molibdeno son por lo general de composición simple y no presentan mayores problemas de análisis. En análisis completo de su mineral, el Molibdeno debe ser precipitado junto con otros miembros del grupo que precipita con ácido sulfhídrico en solución ácida. Si esta solución ácida es tratada con zinc, el Molibdeno es reducido a su valencia más baja, impartiendo a la solución coloraciones varias conforme va progresando la oxidación.

Si a una solución de molibdato de amonio se le agrega tiosulfato de sodio, produce un precipitado azul, y si se provoca un medio más ácido, ese precipitado se torna café oscuro.

El fosfato de sodio precipita al Molibdeno como fosfomolibdato amarillo en una solución nítrica. Este precipitado es soluble en hidróxido de amonio.

### B) Ataques a minerales de Molibdeno.

Como sabemos los minerales más comunes del Molibdeno son la molibdenite y la wulfenita ( $Pb Mo O_4$ ) acompañados a menudo por productos de oxidación de los cuales la molibdita es el más común, además de molibdato férrico el cual puede ser extraído con ácido sulfúrico.

La molibdenita se oxida rápidamente por acción del ácido nítrico concentrado, o por acción del agua regia, los cuales oxidan hasta ácido molibídico y sulfúrico.

Los molibdatos son también llevados a ácidos por acción del clorhídrico o del nítrico y en ocasiones se utiliza el sulfúrico. En caso de que el mineral sea molibdato de plomo, la acción del ácido sulfúrico sirve para precipitar el plomo, el cual puede ser filtrado y precipitado como sulfato.

#### c) Estimación.

Para propósito de análisis, se trata como óxido molibídico, como molibdato de amonio así como precipitado de una solución ácida con ácido sulfhídrico como ya se ha mencionado.

El metal es fácilmente soluble en agua regia, en ácido sulfúrico concentrado y caliente, en ácido nítrico, al cual lo oxida hasta óxido molibídico, así mismo es disuelto por fusión con una mezcla de carbonato de sodio y nitrato de sodio.

Es insoluble en ácido sulfúrico, fluorhídrico y clorhídrico diluidos.

El óxido molibídico es soluble en ácidos y álcalis.

Los molibdatos alcalinos son solubles en agua y los molibdatos de metales pesados son insolubles.

Los minerales de molibdeno son los compuestos por fusión con la mezcla ya mencionada de carbonato y nitrato de sodio. El fundido es disuelto con agua y la parte alcalina es neutralizada con cloruro de amonio precipitándose el molibdeno de manera que puede ser separado.

Para separar molibdeno de fierro y otros elementos comúnmente presente en aceros, se utiliza alfa benzopiroxima que precipita el molibdeno de soluciones que contienen como máximo 20%

de ácido sulfúrico o 5% de ácido nítrico, clorhídrico o fosfórico. Los otros elementos que precipiten de la solución mineral son el W, Pd, Cr<sup>VI</sup>, V<sup>V</sup> y Ta.

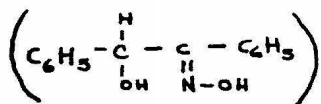
D) Métodos de determinación.

1.- Gravimétricos.- I.- Precipitación como molibdato de plomo. En este método como principal reactivo se utiliza el acetato de plomo en solución al 4%, el cual precipita al molibdeno de una solución acidulada con ácido acético y libre de fierro. De la solución ácida de molibdato de plomo puede ser precipitado libre de impurezas en presencia de sales de cobre, níquel, manganeso, zinc, magnesio y mercurio.

El precipitado es contaminado en presencia de fierro, cromo, sílice, estaño, antimonio y bismuto.

2.- Determinación de molibdeno como óxido.- El molibdeno puede ser determinado como óxido molibdíco si se le separa como molibdato mercurioso, el cual es calentado hasta la completa volatilización del mercurio quedando como residuo el óxido, el cual puede ser ya cuantificado.

También puede ser separado por medio de alfa benzoino-



xima, siendo este método gravimétrico considerado el más eficiente, dado que el menor número de elementos interfiere.

Para efectuar la precipitación del molibdeno, es conveniente tener una relación de molibdeno reactivo de 1 a 3 con la presencia de pequeñas cantidades de bromo, el cual contrarresta la tendencia de reducción del molibdeno. Se formará un precipitado que una vez filtrado y lavado se someterá a ignición a 500 o 525 grados, quedando el residuo de óxido molibdíco.

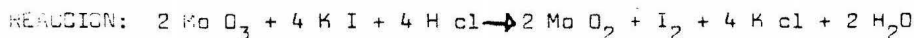
Por último también se puede precipitar como sulfuro para -- ser determinado como óxido, precipitándolo con ácido sulfhídrico.

Esta determinación es muy satisfactoria, dado que hay alguna volatilidad en la ignición del sulfuro, por lo que se utiliza generalmente en la deformación de pequeñas cantidades de Molib-- deno, tales como 2 a 10 miligramos.

## 2.- METODOS VOLUMETRICOS:

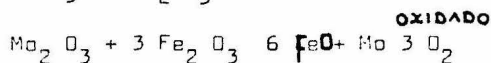
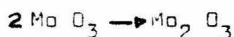
### I.- Método de reducción iodométrico.

El principio de este método está basado en que cuando a una mezcla de ácido molibdico y ácido clorhídrico se le agrega K I el - iodo es liberado y el ácido molibdico es reducido a óxido, el cual puede ser ya cuantificado como agente oxidante.



II.- Estimación por reducción con reductor Jones y oxidación por medio de solución standar de permanganato.

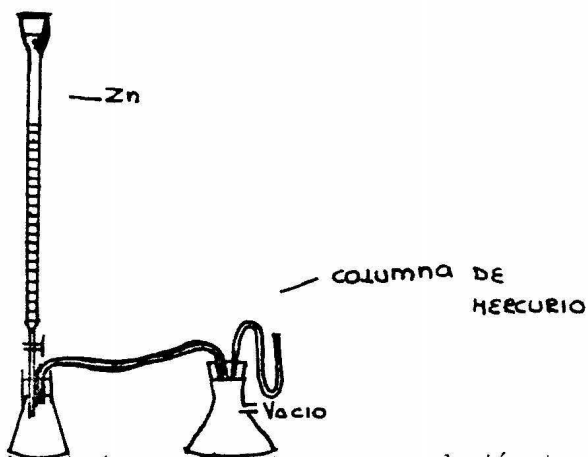
Se lleva a cabo la reducción de Molibdeno sexivalente o Mo-- libdeno trivalente, pasándolo a través de una columna de zinc. El - compuesto reducido es recibido en un exceso de solución férrica, - - donde un equivalente de compuesto férrico se reduce a ferroso y ya - entonces por medio de una titulación de fierro reducido podemos - - establecer la cantidad de Molibdeno reducido por el zinc.





Toda esta operación se lleva a cabo en el reductor Jones.

REDUCTOR JONES:



El recipiente del reductor es llenado con una solución de -  
aluminato férrico, y a través de la columna de Zn, se pasa el ácido-  
molibídico acidificado con ácido sulfúrico diluido. El ácido molib-  
ídico verde, al entrar en contacto con la solución férrica cambia su-  
color a rojo brillante.

La solución es titulada con permanganato 0.1 N.

3.- METODO COLOMETRICO:

Este método está basado en el hecho de que cuando el molib-  
deno reducido es tratado con tiocianato de sodio, desarrolla un col-  
lor amar o café rojizo. Está limitado a soluciones que no conten-  
gan más de 0.05 Mg. de Molibdeno por mililitro.

La solución que se desea cuantificar se trata con soluciones  
de cloruro estannoso y tiocianato de sodio. El cloruro estannoso re-  
duce al Molibdeno de sexivalente a quinquivalente, y el tiocianato -  
de sodio reacciona con el Molibdeno reducido para formar un complejo  
de tiocianato de sodio y Molibdeno, el cual imparte a la solución el  
color amar o café rojizo antes mencionado, dependiendo de la con---

centración. Dicha concentración se mide comparando contra muestras  
standar de concentración conocida.

#### E.- Determinación de Molibdeno en acero.

Existen diferentes formas de determinación, ya sea por méto--  
dos colométricos o gravimétricos. En el primer caso se puede proce--  
der como se describe anteriormente, usando en el mismo un calocímetro  
de Kennicot - Cambell.

En caso de que se quiera proceder con el método gravimétrico,  
puede disolverse la muestra en ácido clorhídrico para que posterior--  
mente se neutralice y se proceda a precipitar y determinar el Molib--  
deno como Molibdato de plomo. Asimismo, se puede proceder a analizar  
el Molibdeno en aceros por métodos colométricos disolviendo la mues--  
tra que desea ser analizada con una mezcla de ácidos nítrico y sulfú--  
rico, calentando posteriormente a sequedad, y agregando por último --  
una mezcla de ácido sulfúrico y clorhídrico calentando hasta que las -  
sales estén en solución para por último proceder a efectuar el análi--  
sis de la manera que se menciona anteriormente.

A P L I C A C I O N E S

Estas aplicaciones están dadas por las propiedades más notables del Mo es decir: alto punto de fusión (es un metal refractario), alto módulo de elasticidad (implica alta resistencia mecánica), alta resistencia a temperaturas elevadas (debido a las dos propiedades anteriores), alta conductividad térmica, alta resistencia a la corrosión, bajo calor específico y bajo coeficiente de expansión.

Estas propiedades hicieron al Mo primeramente ser muy usado en el campo de la industria de las lámparas incandescentes y más recientemente en el campo de la electrónica, últimamente también se le ha utilizado como catalizador.

Empezaremos por ver pues su aplicación en las industrias eléctricas y electrónica.

En la fabricación de lámparas incandescentes se usa un gran porcentaje de la producción del Mo en soportes o ejes en los cuales es enrollado el filamento espiral de tungsteno. Por otro lado en la fabricación de tubos electrónicos (bulbos), los ánodos de tubo de alto poder de transmisión y recepción pueden ser operados hasta  $1830^{\circ}\text{C}$ , y estos ánodos en muchos casos son hechos de Mo algunas veces cubiertos de Zirconio con una mezcla de Ti-Pt para aumentar la emisividad térmica y actuar como un retenedor de partículas. La cubierta es generalmente empleada para que decaiga la emisión de electrones, y prevenir la formación de óxidos de Mo en las rejillas laterales durante la emisión.

El molibdeno es usado en muchas juntas metal-vidrio ya que su coeficiente de expansión se asemeja mucho a varios vidrios con grado de borosilicato.

Otros usos en este campo, incluye el de los cátodos, los cuales pueden ser cubiertos por varias mezclas que sirvan como captadores de la fuente de electrones.

**HORNOS ELÉCTRICOS.** El Molibdeno es el elemento más ampliamente usado como resistencia en hornos que alcancen temperaturas arriba de 3000°F y en algunos casos hasta 4000°F, generalmente, hornos eléctricos de inducción que emplean bobina.

**TRANSISTORES Y RECTIFICADORES.** Se ha utilizado en transistores y rectificadores dada su característica de expansión tan aproximada a la del germanio y del silicio. Por ejemplo el Molibdeno se usa en ambos lados de los rectificadores de alta corriente sellados con silicio.

El Molibdeno es a menudo en estos casos cubierto con níquel, aluminio o cobre.

En el caso de los rectificadores de germanio el Molibdeno se ha escogido por su buena conductividad de calor y por tener la misma expansión térmica que el germanio.

**INDUSTRIA DEL VIDRIO.** En dicha industria ha tenido una gran aplicación en partes como electrodos, bombas, protección de partes generales.

Este tipo de aplicación ha sido tan importante, que en 1954 son contadas las industrias vidrietas en las que no se utiliza el Molibdeno en los electrodos de los hornos utilizados por esta industria.

**INDUSTRIA QUIMICA.** Dada su gran resistencia a la corrosión de la cual se ha hablado con anterioridad, se ha incrementado su uso en equipo tal como válvulas, cambiadores de calor, rehervidores y conductores de vapor.

Además se ha utilizado en la industria de fibras sintéticas para reducir la erosión por acción física y química del ácido

acrílico requiere equipo protegido de dichas acciones.

INDUSTRIA METALIZADORA.- Originalmente se usaba Molibdeno --  
espreado sobre un metal base para que sirviera de unión con el --  
metal recubridor, sin embargo últimamente se prefiere aumentar --  
la cantidad de espray de molibdeno resultando una buena resis--  
tencia en la superficie cubierta. Esto se emplea principalmente  
en herramientas, en motores de avión y piezas que van a ser some--  
tidas a un uso constante, de manera que el Molibdeno protege al --  
metal base de distorsiones o pérdidas de resistencia debido a --  
temperaturas elevadas provocadas por el uso constante antes men--  
cionado.

Por último mencionaremos su uso en la industria de la  
AERONAUTICA.- En motores de aviones de retropropulsión en --  
los cuales la turbina trabaja a una gran velocidad, se han usado--  
partes de la misma constituidas de aleaciones de Molibdeno dada --  
la gran resistencia que necesitan dichas partes.

Además se han utilizado partes cubiertas con Molibdeno para  
prevenirlas de la oxidación.

Se considera que aún el Molibdeno tendrá un futuro mucho ma--  
yor cuando se tenga necesidad de recurrir a sus propiedades de --  
gran resistencia a las altas temperaturas como en el caso de avio--  
nes supersónicas y aún más en cohetes usados en viajes espaciales.

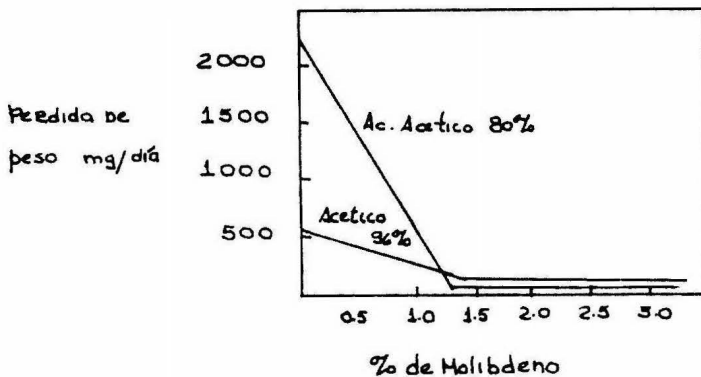
Además podemos encontrar usos misceláneos como podría ser --  
cátodos usados en electrólisis de alta temperatura, fundición de --  
plásticos, etc.

Como podemos ver el Molibdeno tiene un campo de acción muy --  
amplio, pero esto lo comentaremos al final de este trabajo.

## PAPEL DEL MOLIBDENO EN MATERIALES RESISTENTES A LA CORROSION.

Como se sabe, el acero inoxidable participa de una manera fundamental dentro de la industria, de tal manera que su producción se triplicó en diez años. En 1922 Krupp patentó acero con 0.1 a 0.4% de Carbono, 18 a 30% de Cromo, 4 a 20% de Níquel y 2 a 4% de Molibdeno, que fue usado con el objeto de resistir el ataque del ácido sulfuroso a temperaturas elevadas cuando se usa en la manufactura de la celulosa. Posteriormente opiniones como las de Colgate y Dument coinciden en la importancia del Molibdeno para la resistencia a la corrosión.

Específicamente, tenemos una gráfica de % de Molibdeno vs pérdida de peso de un acero inoxidable 18/8 cuando es atacado por un condensado de ácido acético.



Evidentemente, el Molibdeno es muy efectivo hasta el 1.4% -- arriba del cual, su presencia no influye mucho.

El ácido fosfórico es otro medio en el cual el acero aleado -- con Molibdeno es muy usado. La enorme eficiencia con que trabaja -- se demuestra gráficamente como sigue:

adición de Molibdeno en los aceros inoxidable, reduce considerablemente el efecto del picado.

Probablemente un fenómeno importante es el efecto del Molibdeno en la reducción de la corrosión por cavitación, corrosión que puede ocurrir bajo varios tipos de depósito. Colgate probó que con un 2 a 4% de Molibdeno en aceros, la tendencia a la corrosión por cavitación es bastante menor en comparación a aceros libres de Molibdeno. Esta mayor resistencia a la acción de atmósferas altamente corrosivas durante exposición prolongada, ha sido atribuida a la mayor resistencia de este acero a la corrosión en depósitos adheridos de impurezas. El acero 18/8 de Molibdeno ha tenido notoria superioridad en las condiciones antes mencionadas.

A continuación se hará referencia al papel del Molibdeno en la resistencia a la corrosión, haciendo la aclaración de que se estudiará el Molibdeno como metal puro y ya no como aleado de otro metal.

La resistencia a la corrosión del Molibdeno en forma metálica se ha considerado de importancia solamente en forma reciente, ya que anteriormente sólo había sido observada para uso de laboratorio. El motivo principal de su actual importancia es la facilidad de obtener Molibdeno en arco eléctrico, resultando un Molibdeno más fácil de soldar que el obtenido por métodos tradicionales.

Los campos en los cuales el Molibdeno ha encontrado utilidad como protector contra la corrosión, son aquellos en que se maneja ácido fluorhídrico ó ácido clorhídrico, bajo prácticamente cualquier condición.

En la siguiente gráfica nos podemos dar una idea del comportamiento del Molibdeno metálico bajo muy severas condiciones, comparado con otros materiales que pudieran considerarse competitivos.

/...



CATALIZADORES: Ultimamente ha tenido un auge importante el uso de Molibdeno en catalizadores, sobre todo en forma de heteropolicompuestos de fórmula general  $H_s (Mo_n (Mo Om) r)$  donde M= atomo central.

Estos heteropolicompuestos forman parte de diversos catalizadores usados en la fabricación de nitrilos como el acrílico nitrilo, acroleína, etc. Asimismo se utiliza en fenómenos de polimerización, así como en reacciones de alquilación y en refinación de petróleo para desulfurar y desnitrógenar.

En obtención de nitrilos se han utilizado los siguientes -- compuestos de Molibdeno:

Acido dodecamolibdico cérico

12 molibdo-fosfato de bismuto

Acido 12 - molibdo fosfórico

$Mx Bi, \text{ ó } Mo_{96} Oz$

M= Bi, ó Te  
B= Mn, Co, Ni  
X= 1- 180  
Z= 290 - 350

(El molibdofosfato fue preparado neutralizando heteropoliácidos con -- sales ó hidroxidos de bismuto ó telurio).

Para aldehidos y ácidos alifáticos no saturados:

Acido molibdo mangánico

Acido molibdo telurico

Acido 6 molibdo crómico

Acido molibdo-silícico

En Polimerización:

Acido molibdo tungstosilícico

Molibdo croneato de amonio.

Para sedehidos, alcoholes y esteres saturados:

Molibdato de bismuto

Acido molibdo fosfórico.

Para la fabricación de eter metil tertbutílico:

Molibdo fosfatos de Pb, Sn, Fe, Ce, Bi, Ni, Co.

En refinación del petróleo (en reacciones de desnitrogenación y desulfuración):

Acido molibdo fosfórico.

En conversión de olefinas:

Molibdo fosfato de amonio.

Y por último en los derivados piridínicos:

Nia, Feb, Bi c, Pd, Mo<sub>c</sub>, ó F.

Donde a= 3 - 14

b= 1 - 3

c= 1 - 3

d= 1

e= 8 - 14

f= 45- 70

**ESTUDIO DE MERCADO**

## ESTUDIO DE MERCADO.

Como complemento de este trabajo, se decidió presentar un panorama de la situación del mercado del Molibdeno, misma que dividiremos en:

- a) Comentarios preliminares
- b) Producción nacional (especificaciones comerciales)
- c) Compañías productoras
- d) destino de la producción
- e) Consumo
- f) Importación -compañías importadoras-
- g) Exportación -compañías exportadoras-
- h) Tendencias y comentarios.

### a) COMENTARIOS PRELIMINARES.

Los productores nacionales de concentrados de Molibdeno, aprovecharon la bonanza de los precios del mercado internacional de hace ocho o nueve años para aumentar su producción, que por otro lado era aún incipiente, y la cual era destinada en su totalidad a la exportación. Además por esas fechas no existía ninguna producción nacional de productos de Molibdeno y éste era importado, tanto de Estados Unidos como de Europa.

Al descender el precio de Molibdeno en el mercado internacional hasta niveles inferiores al límite de costeabilidad del producto nacional, éste se vió en gran desventaja frente al precio del producto de importación. Sin embargo esta desventaja se vé disminuída con menores tiempos de entrega, menor costo de fletes y manejo, impuestos, etc.

Otro problema que enfrentan, tanto los productores de concen---

trados como los manufactureros de productos de Molibdeno es la variabilidad de la demanda de los consumidores.

Puede resumirse que el mercado nacional está caracterizado por tener producciones domésticas muy variables, tanto en concentrados como en productos del Molibdeno. Sin embargo existen tendencias muy favorables como explicaremos adelante.

b) PRODUCCION NACIONAL (en contenido metálico).

La producción nacional hasta 1971 fue de la siguiente manera:

AÑOS	C A N T I D A D	V A L O R
1965	80 926 Kilogramos	2.009 635 pesos
1966	215 029 "	5.339 170 "
1967	64 000 "	1.702 000 "
1968	80 000 "	2.140 000 "
1969	201 000 "	4.762 323 "
1970	302 000 "	7.945 500 "
1971	421 102 "	10.949 120 "

ESPECIFICACIONES COMERCIALES

Las especificaciones comerciales para los diversos productos - pueden resumirse en la siguiente forma:

Mineral de Molibdeno: Las especificaciones industriales requieren una ley de 95% de bisulfuro, siendo ésta la base de las cotizaciones de -- precios.

Concentrados de Molibdeno: Las especificaciones de la National Stockpile Specification señalan el siguiente análisis:

Mo peso seco

Bisulfuro de Molibdeno (mínimo) 90.

		<u>Mo peso seco</u>
Cobre	(máximo)	0.45
Plomo	(máximo)	0.15
Fósforo	"	0.04
Estaño y arsénico	"	0.15

El concentrado de Molibdeno para la fabricación de lubricantes:  
99.9% de Mo S<sub>2</sub>.

El óxido de Molibdeno grado férrico tiene una especificación -  
como sigue:

		<u>Mo peso seco</u>
Molibdeno	(mínimo)	60
Cobre		0.5
Plomo		0.15
Fósforo		0.05
Azufre		0.25

Para el ferro Molibdeno:

		<u>Mo peso seco</u>
Molibdeno	(mínimo)	60
Carbón	(máximo)	2.5
Cobre	"	0.5
Fósforo	"	0.1
Silicio	"	1.0
Azufre	"	0.2

c) COMPAÑIAS PRODUCTORAS.

El total de la producción es llevado a cabo por las siguientes  
compañías, las cuales controlan la producción de mineral y efectúan el  
beneficio del mismo:

C O M P A Ñ I A S	PROCESO	PROD. (TON. CONCENTRADO/MES)
Minera Galaviz, S.A.	Flotación	5 a 10
Minera Montecristo	Flotación	5
Minera Hermosillo	Flotación	5
Minera "El Encinal"	Flotación	1

Salvo las producciones de Molibdeno obtenidas por la Compañía Minera Montecristo como un subproducto de su producción de minerales - de cobre y plata, todos los demás provienen de yacimientos de minerales de Molibdeno.

Este concentrado tiene contenidos variados de 48 y 54% de - - Molibdeno, o sea 80 a 90% de  $Mo S_2$ .

d) DESTINO DE LA PRODUCCION.

Con una ampliación que está realizando la Compañía Minera Galaviz en su planta de flotación, se calcula haber en poco tiempo una producción máxima de 30 toneladas por mes, la cual tiene dos destinos: Exportación, principalmente a Estados Unidos, Japón y Alemania Occidental, teniendo un porcentaje difícil de estimar por su variabilidad.

El otro destino es satisfacer parcialmente la demanda del consumo nacional, el cual es realizado principalmente por tres empresas:-- Ferroaleaciones de México, S. A., Electro Química, S. A. y Ferroaleaciones Teziutlán.

Ferroaleaciones de México se dedica a la producción de Ferro -- Molibdeno, mientras que Electro Química produce molibdato de calcio, -- molibdato de sodio y últimamente también ferro molibdeno y Ferroaleaciones Teziutlán también produce ferro molibdeno.

Estas empresas transforman los concentrados de Molibdeno en - -

trióxido para posteriormente elaborar los molibdatos y el ferro molibdeno.

En conjunto estas compañías cuentan con una capacidad anual estimada para producir ferro molibdeno de 325 a 375 toneladas anuales.

En ocasiones estas empresas realizan compras de concentrados -- de importación con el fin de asegurar sus consumos.

e) C O N S U M O.

Las principales compañías consumidoras de ferro molibdeno y -- molibdato de calcio son las compañías productoras de acero, tales como -- "TAMSA" (principal consumidor), Altos Hornos, Fundidora, Acero Solar, -- Campos Hermanos, Hojalata y Lámina, Aceros Ecatepec, etc.

El molibdato de sodio es consumido en la elaboración de pigmentos; la industria eléctrica consume alambre de Mo, el cual es importado principalmente de Estados Unidos, teniéndose registradas importaciones -- igualmente de polvo de Mo y otros productos sin especificar.

El consumo nacional de molibdato de sodio y calcio es abastecido -- totalmente por la producción nacional.

La importación de alambre de molibdeno se justifica, dado que -- el mercado existente es aún pequeño y aún no se prevé la instalación -- de alguna planta que pueda producir este material a precio y calidad -- competitivos.

El consumo de todos estos productos, se divide de la siguiente -- manera:

30 - 35	toneladas mensuales	ferro molibdeno
3	"	" molibdato de sodio
6	"	" molibdato de calcio



f) I M P O R T A C I O N.

<u>Molibdenita</u>			<u>Molibdeno Mineral</u>	
	Peso (Kg.)	Valor (\$)	Peso (Kg.)	Valor (\$)
1966			6 387	761 292
1967	26 080	628 381	26 080	628 381
1968	188	800	4 948	256 936
1969	14 203	447 619	917	132 759
1970	34 414	1072 537	412	68 424
1971	75 242	2113 200	521	83 937

Alambres

	Peso Kg.)	Valor (\$)
1966	4 538	1.574 971
1967	5 760	1.616 761
1968	6 067	1.906 551
1969	5 923	1.712 405
1970	5 429	1.600 022
1971	7 035	2.015 328

I M P O R T A D O R E S :

Cía Eléctrica Mexicana  
 Cristales Mexicanos  
 Deltaacero  
 Dispositivos Electrónicos, S. A.  
 Electrónica, S. A. de C. V.  
 Focos, S. A.  
 Silvamex Electrónica, S. A.  
 Fransistron Mex, S. A.  
 Vidriera los Reyes.  
 Vidriera Monterrey.

g) E X P O R T A C I O N .

Concentrados

	Peso (Kg.)	Valor (\$)
1966	65 036	1.642 633
1967	11 186	137 157
1968	153 892	2.123 914
1969	53 940	1.382 309
1970	208	1 682
1971	43 274	1.291 056

E X P O R T A D O R E S :

Cía. Minera Cebolo

Cía. Minera "El Arenal"

Cía. Minera "El Satélite"

Minera Continental

Minera Galaviz

Minera Montecristo

Minera América

Sociedad Exploradora Minera.

h) TENDENCIAS Y COMENTARIOS.

Las importaciones han crecido constantemente desde 1963, año - en el que la demanda nacional creció fuertemente, siendo este creci- -- miento constante, lo cual se refleja en el cuadro de importaciones, -- observándose un crecimiento de las mismas de un 200% promedio, hacién- dose cada vez mayor la necesidad de incrementarse la producción de con centrados de Molibdeno.

La tendencia de la exportación en función de la producción nacional es baja, ya que la venta principalmente a los Estados Unidos se realiza bajo oferta de 203 lotes durante el año, coincidiendo con alguna baja de la demanda nacional.

Es injustificable que se importen ferro molibdeno y concentrados de Mo, cuando existen instalaciones con facilidad de ser empleadas, siendo que el principal problema de las empresas nacionales es su producción a baja escala, con lo que su precio resulta poco competitivo comparándolo con el precio internacional.

En resumen es mucho mayor la demanda que la oferta y la producción, por lo que se recurre mucho a la importación.

Como solución de lo anterior, se podría plantear lo siguiente: Es necesario hacer una investigación de mercado de las empresas productoras, conjunta o separadamente y asimismo un análisis de los costos de producción, con el fin de que estas empresas sean más competitivas y se adecúen a la realidad de su mercado.

C O N C L U S I O N E S

## CONCLUSIONES:

Por último queremos hacer algunas consideraciones sobre el futuro del Molibdeno, con los cuales queremos fundamentar más el presente trabajo. Estas conclusiones se basan principalmente en lo que se puede considerar el futuro del Molibdeno dadas sus propiedades.

En los últimos años, la producción de Molibdeno se había visto estancada, ya que la demanda no era lo suficientemente grande como para permitir la expansión de la explotación minera.

Sin embargo, desde 1967 el crecimiento de esta producción fue muy notable, dado el desarrollo de nuevas aplicaciones, incluyendo las del campo de las aleaciones y de la industria química en general.

Hasta 1965 el uso que se le daba al Molibdeno era de esta manera:

Aleaciones acero (no incluye inoxidable y herramientas)	46%
Acero inoxidable	15%
Acero en herramientas	9%
Acero forjado	7%
Industria química	6%
Metal Molibdeno	5%
Aleados de alta temperatura	4%
	4%
Usos miscelaneos	4%
T o t a l:	100%

Sin embargo estos porcentajes han variado, dado el desarrollo antes mencionado, por ejemplo: En estructuras de acero en las cuales el acero estructural no aleado se está volviendo ineficiente, dado su alto costo de fabricación (ya que por ser un material de gran grosor es mayor su costo de operación y manejo). Además de que en aplicaciones, tales como la navegación no cumplen con la alta resistencia y el bajo espesor requeridos. En los casos referidos el uso de aceros no aleados se hace más común, utilizando Molibdeno en proporciones que varían de 0.2 a 0.5%. Asimismo su uso ha aumentado en recipientes de alta presión, edificios, et.

Otro desarrollo muy interesante que ha dado cabida a incrementos en la demanda de Molibdeno es el de aceros ultra resistentes, mismos que pueden resistir presiones hasta de  $300,000 \text{ lb/pul}^2$ , los cuales son usados en aeroplanos en los cuales se requiere una relación máxima por peso, y por lo general estos materiales llevan un porcentaje de 0.3 a 8% de Molibdeno. Asimismo en las plantas termoeléctricas el Molibdeno ha permitido mayor eficacia, dado el incremento en la resistencia a la temperatura de los materiales usados, no sólo en el caso de acero, sino también en las aleaciones no ferrosas, es más, prácticamente todos los aceros usados a más de  $100 \text{ }^{\circ}\text{F}$  contienen 0.5 a 1.5% de Mo. Y podemos mencionar muchos campos mas como el de materiales resistentes a la corrosión en donde la contribución del Molibdeno ha sido única, pues ha resultado ser el aleado más eficaz en la resistencia a la corrosión, y al hablar de corrosión es obvio mencionar su amplísimo uso dentro de la industria química.

Ya anteriormente se habló dentro del capítulo de aplicaciones, los usos que se han dado a los compuestos del Molibdeno como pigmentos inhibidores de corrosión, asimismo se habló del metal Molibdeno dentro

de la industria eléctrica y últimamente su uso en catálisis y en lubricación. En este último caso podemos añadir que el  $\text{Mo}_2\text{S}$  (purificado del mineral), tiene excelentes propiedades lubricantes.

B I B L I O G R A F I A



## B I B L I O G R A F I A

ACEROS RESISTENTES A LA CORROSION Y SU EMPLEO EN FORMA DE LAMINA Y PERFILES ESTIRADOS EN FRIO.  
STAHL AND ELSEN, SEPTIEMBRE 1966, No. 19, VOL. 86.  
EDICION EN ESPAÑOL.

ADAMSON ARTHUR W.  
UNDESTANDING PHYSICAL CHEMISTRY PART ONE W.A. BENJAMIN.  
NEW YORK 1964.

AGUILAR ARZATE GUSTAVO.  
ESTUDIO DE TECNIATITA DE LA GUADALUPE, MPID. DE NACDZARI, SON.  
TESIS ING. GEOLOGO UNAM 1955.

ANUARIO ESTADISTICO DEL COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS.  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 1966.

ANUARIO ESTADISTICO DEL COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS.  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 1967.

ANUARIO ESTADISTICO DEL COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS.  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 1968.

ANUARIO ESTADISTICO DEL COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS.  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 1969.

ANUARIO ESTADISTICO DEL COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS.  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 1970.

ANUARIO ESTADISTICO DEL COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS UNIDOS MEXICANOS.  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 1971.

ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA.  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1966.

ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA.  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1967.

ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA.  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1968.

ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA.  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1969.

ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA.  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1970.

ANUARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA.  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1971.

ARREGUIN ROJAS AGUSTIN.  
METODO ESPECTROSCOPICO DE ABSORCION ATOMICA PARA DETERMINACION DE  
MOLIBDENO EN ACERO COMPARADO CON LOS METODOS USUALES.  
TESIS UNAM, FACULTAD DE QUIMICA 1970.

BRAG JOHN L.  
NON FERROUS PRODUCTION METALLURGY.  
J. WILEY.  
NEW YORK 1956.

BRIGGS J.Z.  
THE ROLE OF MOLIBDENUM IN CORROSION RESISTANT MATERIALS CORROSION  
PREVENTION AND CONTROL, VOLUMEN 9 OCTUBRE.  
ULIMAX MOLIBDENUM COMPANY OF EUROPE LTD 1962.

COTTON FRANK WILKINSON.  
ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY.  
INTERSCIENCE PUBLISHERS.  
NEW YORK 1966.

COTTRELL ALAN HOWARD.  
AN INTRODUCTION TO METALLURGY.  
ARNOLD.  
LONDON 1967.

DANNIS J.  
METALLURGY OF THE NON FERROUS METALS.  
PITTMAN.  
NEW YORK 1959.

DANNIS J.  
EXTRACTIVE METALLURGY.  
PITTMAN.  
NEW YORK 1957.

DENBIGH KENETH.  
THE PRINCIPLES OF CHEMICAL EQUILIBRIUM  
CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS  
2<sup>o</sup>. EDITION 1966 LONDON.

ECONOMIA EN CIFRAS.  
NAFINSA 1970.  
NACIONAL FINANCIERA, S. A.

GONZALEZ REYNA JENARO.  
RIQUEZA MINERA Y YACIMIENTOS MINERALES EN MEXICO.  
BANCO DE MEXICO, S. A.  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES INDUSTRIALES 1959.

HALL WILLAM T.  
QUIMICA ANALITICA U.T. E.H.A.  
MEXICO 19, 9<sup>a</sup>. EDICION.

HILLEBRAND AND LINDELL.  
APPLIED INORGANIC ANALYSIS.  
JOHN WILLEY AND SONS.  
NEW YORK 1960.

HOLGUIN QUINONES SAUL.  
PROPIEDADES CATALITICAS DE LOS HETEROPOLI COMPUESTOS.  
INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.  
INVESTIGACION CIENTIFICA APLICADA 1972.

KIRK OTHMER.  
ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, VOLUMEN 13, 2a. EDICION.  
INTERSCIENCE PUBLISHERS.  
NEW YORK 1966.

LINDELL DONALD M., EDITOR IN CHIEF.  
HANDBOOK OF NON FERROUS METALLURGY, TOMO II  
RECOVERY OF THE METALS.  
MAC GRAW HILL BOOK COMPANY 1945.

LOS RECURSOS MINERALES DE MEXICO.  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1969.

MAPA DE YACIMIENTOS DE MOLIBDENO, NIQUEL Y ARSENICO DEL  
CONSEJO DE RECURSOS NATURALES NO RENOVABLES.  
SECRETARIA DEL PATRIMONIO NACIONAL 1960.

MARON SAMUL H. PRUTTON CARL F.  
PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY.  
COLHER MAC MILLAN.  
NEW YORK 1966.

MINERALES YEAR BOOK METALS MINERALS AND FUELS  
UNITED STATES, DEPARTAMENTO OF THE INTERIOR 1970.

MOLIBDENO BOLETIN.  
COMISION NACIONAL DE FOMENTO MINERO.  
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO 1968.

MOLIBDATE PIGMENTS.  
NEW CORROSION INHIBITORS.  
SCHOEN HELMUTH BENSON BRAND.  
OFFICIAL DIGEST NOVEMBER 1960, VOLUMEN 32.

MOLIBDENUM.  
NORTHCOTT L.  
BUTTER WORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS.  
LONDON 1956.

MOLIBDENUM METAL.  
CLIMAX MOLIBDENUM COMPANY 1960.

ROMERO MEDRANO CARLOS.  
DETERMINACION DE MOLIBDENO EN ACEROS POR CROMATOGRAFIA  
EN FASE DE VAPOR, MEXICO 1970.  
TESIS UNAM.- FACULTAD DE QUIMICA.

SCHOELLER AND POWELL.  
THE ANALYSIS OF MINERALS AND AGES OF THE RARE ELEMENTS.  
CHARLES GRIFFIN AND CO. LTD.  
LONDON.

SEJNOHA R.  
EQUILIBRIO HETEROGENEO.  
COMUNICACION PRIVADA DEL DOCTOR SEJNOHA  
CIEA. IPN.

SEMICHYSHEN M. BART ROBERT.  
MECHANICAL PROPERTIES OF MOLIBDENUM AND MOLIBDENUM BASE ALLOY SHEET.  
SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION No. 272 ASTN 1959.

SCOTT WILFRED.  
STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS, VOLUMEN I.  
D. VAN NOSTRAND COMPANY.  
NEW YORK 1959.

SCHULTZE HW.  
VAPOR PHASE PLATING WITH MOLIBDENUM AND FRENSTEN.  
CLIMAX MOLIBDENUM COMPANY 1961.