



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

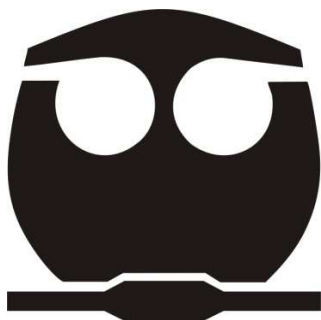
**“Obtención de  $\text{MoO}_3$  mediante la tostación oxidante de un concentrado de  $\text{MoS}_2$  en un horno de microondas”**

**TESIS**

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

**PRESENTA:**

**FERNANDO TORRES GUTIÉRREZ**



**México, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**            **Profesor: JORGE ORNELAS TABARES**

**VOCAL:**                   **Profesor: ANTONIO HUERTA CERDAN**

**SECRETARIO:**           **Profesor: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN**

**2° SUPLENTE:**         **Profesor: CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

**JORGE ORNELAS TABARES**       \_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

**FERNANDO TORRES GUTIÉRREZ**   \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMIENTOS**

1. A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química porque es un orgullo pertenecer a estas grandes instituciones.
2. Al profesor Jorge Ornelas Tabares por permitirme ser parte de su equipo de trabajo.
3. A Grupo México por facilitarnos la muestra de concentrado de molibdenita sin el cual no se hubiera podido realizar este trabajo.
4. Al profesor Ciro Márquez Herrera y a su equipo de trabajo por la ayuda y facilidades proporcionadas para realizar los análisis químicos por ICP-OAS.
5. Al profesor Leopoldo Abelardo Rodríguez Reyes por las ideas aportadas y las facilidades para utilizar los equipos.
6. A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química por la realización de los análisis de difracción de rayos X-polvos.
7. A Alejandro Escudero Jacinto por la ayuda en la puesta en marcha del horno eléctrico así como la realización de algunos cálculos.
8. A Víctor Antonio Aranda Villada y Getziel Leyva Álvarez por proporcionar el material para la fabricación de las protecciones térmicas del horno de microondas.

## **DEDICATORIA**

1. A mis padres por todo el apoyo que me han brindado, por la confianza que me han tenido y por el cariño que siempre me hacen sentir.
2. A mi hermana Elia por ayudarme en todo lo que he necesitado, porque sé que siempre puedo contar con ella y porque siempre ha sido un ejemplo para mí.
3. A Samantha por apoyarme en todo desde hace mucho tiempo, por su amistad, comprensión y por todo lo que hemos compartido.
4. A mis amigos de la prepa Alejandro, Mauricio, Guadalupe, Tania, Arturo y Eduardo por estar siempre que los necesite y por todos los buenos momentos.
5. A mis amigos del enlace metálico Getziel, Alicia, Itzel Müller, Abraham, Víctor, Alan y todos los demás porque fueron un gran apoyo durante la carrera y también por todo lo que pasamos.
6. A toda la gente que en algún momento me ha brindado su amistad: mis amigos y compañeros del inglés, de la facultad y todos los que saben que cuentan conmigo.

# ÍNDICE

<b>1. Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	
2.1 Molibdeno .....	2
2.1.2 Minerales .....	3
2.1.3 Molibdenita .....	3
2.2 Panorama Mundial .....	4
2.2.1 Reservas .....	4
2.2.2 Producción mundial de molibdeno en mina .....	5
2.2.3 Demanda .....	6
2.2.4 Precios .....	8
2.3 Panorama en México .....	10
2.4 Principales productos de molibdeno .....	11
2.5 Producción de trióxido de molibdeno .....	14
2.5.1 Tostación .....	14
2.5.2 Tipos de tostaciones metalúrgicas .....	14
2.5.3 Operaciones y hornos de tostación .....	15
2.5.4 Tostación oxidante de $\text{MoS}_2$ .....	18
2.5.5 Capacidad de tostación en el mundo .....	24
2.6 Microondas .....	27
2.6.1 Comportamiento de los materiales frente a las microondas .....	29
2.6.1.1 Pérdidas conductivas .....	30
2.6.1.2 Polarizaciones atómicas e iónicas .....	30
2.6.1.3 Materiales dieléctricos y polarización eléctrica .....	31

2.6.1.4 Factores despolarizadores .....	32
2.6.1.5 Pérdidas de calor .....	32
2.6.2 Utilización de las microondas en la metalurgia extractiva.....	33
2.6.3 Utilización de las microondas para la tostación de la molibdenita.....	35
<b>3. Objetivos</b>	
3.1 Objetivo General .....	36
3.2 Objetivos Particulares .....	36
<b>4. Hipótesis</b> .....	<b>36</b>
<b>5. Desarrollo Experimental</b>	
5.1 Medición de tamaño de partícula.....	37
5.1.1 Toma de muestras.....	37
5.1.2 Desarrollo .....	37
5.2 Tostación en horno de microondas.....	37
5.2.1 Toma de muestras.....	37
5.2.2 Tostación .....	37
5.2.3 Pérdida de masa .....	39
5.3 Tostación en horno de resistencia eléctrica.....	39
5.3.1 Toma de muestras.....	39
5.3.2 Tostación .....	39
5.3.3 Pérdida de masa .....	41
5.4 Análisis de difracción de rayos X-polvos.....	41
5.4.1 Toma de muestras .....	41
5.4.2 Análisis.....	41
5.5 Análisis elemental con ICP-OAS .....	41
5.5.1 Toma de muestras.....	41

5.5.2 Análisis.....	41
<b>6. Resultados</b>	
6.1 Medición de tamaño de partícula .....	43
6.2 Pérdida de masa .....	43
6.3 Análisis Químicos.....	45
6.4 Difracción de Rayos X -Polvos .....	47
6.5 Cambio de color .....	53
6.6 Observaciones importantes .....	55
<b>7. Discusión de Resultados .....</b>	<b>56</b>
<b>8. Conclusiones .....</b>	<b>62</b>
<b>9. Recomendaciones.....</b>	<b>64</b>
<b>10. Bibliografía .....</b>	<b>65</b>



## 1. RESUMEN

Durante los últimos años la creciente demanda de molibdeno y sus compuestos por parte de un gran número de industrias, como la siderúrgica y la química, así como las cada vez más exigentes leyes ambientales han generado la necesidad de investigar nuevas tecnologías para su obtención, que resulten más económicas y menos contaminantes. En este proyecto se estudió la obtención de  $\text{MoO}_3$  mediante la tostación oxidante de un concentrado de  $\text{MoS}_2$  en un horno de resistencia eléctrica y uno de microondas para comparar las ventajas y desventajas de estos dos métodos. Se realizaron diversas tostaciones en un horno eléctrico de resistencia a un concentrado de molibdenita proveniente de la Unidad Minera La Caridad ubicada en el estado de Sonora, variando la cantidad de aire de entrada, el tiempo y la temperatura; y en un horno de microondas convencional variando el tiempo. El tiempo requerido para la tostación en hornos de microondas es significativamente menor y el grado de pureza es mayor respecto a los resultados obtenidos por medios convencionales.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 MOLIBDENO

El nombre molibdeno proviene del griego “molybdos”, que significa “parecido al plomo”, en alusión a su color gris plateado. [1] No se conocen aún reportes de su uso en tiempos antiguos, esto se debe seguramente a que todo el molibdeno se encuentra formando compuestos con otros elementos. Es un elemento raro pues su abundancia en la corteza terrestre es menor al  $1.5 \times 10^{-6}$  %. [2]

Es un metal de transición, en la tabla periódica de los elementos aparece identificado con el número 42 y el símbolo Mo. A pesar de que comúnmente se le describe como un metal pesado, sus propiedades son muy diferentes a las de otros elementos denominados de igual manera como el mercurio, talio y plomo. El molibdeno es mucho menos tóxico que estos últimos elementos y otros metales pesados, esto hace sea considerado para su sustitución. [4]

El molibdeno en la mayoría de sus compuestos se encuentra en su estado de oxidación más alto, VI, por ejemplo trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$  y molibdato de sodio,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . En el mineral más común de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) éste se encuentra en un estado de oxidación IV. En este estado de oxidación el molibdeno también se puede encontrar en forma de óxido ( $\text{MoO}_2$ ).

La química del molibdeno es muy versátil pues tiene estados de oxidación desde -II hasta VI, números de coordinación de 4 a 8, y la habilidad de formar compuestos con la mayoría de los ligandos orgánicos e inorgánicos con una preferencia por el oxígeno, azufre, fluoruros y cloruros. [5]

Se funde a 2610 grados centígrados, haciéndolo uno de los elementos con mayor temperatura de fusión. Su densidad es 25 % mayor que la del hierro. Posee el menor coeficiente de expansión térmica de los materiales ingenieriles, mientras que su conductividad térmica está por encima del resto de los materiales de este tipo. [3]

A continuación se muestran en la tabla 1 algunas de las propiedades físicas y químicas del molibdeno:

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del molibdeno [3]

Propiedad	
Número atómico	42
Peso atómico	95.96
Estructura cristalina	Cúbico centrado en el cuerpo (BCC)
Densidad	$10.22 \text{ g/cm}^3$
Temperatura de fusión	$2623 \text{ }^\circ\text{C}$
Coficiente de expansión térmica	$4.8 \times 10^{-6} / \text{K a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$
Conductividad	$138 \text{ W/m K a } 20^\circ\text{C}$

### 2.1.2 MINERALES

Este metal se encuentra relativamente en pocas especies minerales que básicamente se pueden dividir en dos tipos: las sulfurosas y las oxigenadas. Las especies sulfurosas son la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) y la jordisita ( $\text{MoS}_2$  amorfa). Algunas de las especies oxigenadas son la wulfenita ( $\text{PbMoO}_3$ ), molibdita ( $\text{MoO}_3$ ) e ilsemanita ( $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). A pesar de que se conoce un gran número de especies, solo cuatro son de importancia industrial, estas especies son la molibdenita, powelita, ferromolibdita y wulfenita. [2] En la tabla 2 se muestran las principales características de estos cuatro minerales.

**Tabla 2.** Principales características de los minerales de molibdeno con importancia industrial [2]

Mineral	Fórmula química	Contenido Mo (%)	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	Estructura	Propiedades químicas
<b>Molibdenita</b>	$\text{MoS}_2$	59.9	4.6-5.1	Hexagonal	Soluble en agua regia; se descompone con $\text{HNO}_3$ concentrado
<b>Powelita</b>	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$ o $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$	48.0	4.26	Tetragonal (bipiramidal)	Se descompone con $\text{HNO}_3$ y $\text{HCl}$ , se funde fácilmente
<b>Ferromolibdita</b>	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ + $\text{FeMoO}_4\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39.1	3 (polvo) 4.46 (cristales sintéticos)	Ortorrónica	Se deshidrata totalmente a $240^\circ\text{C}$ ; soluble en $\text{HCl}$
<b>Wulfenita</b>	$\text{PbMoO}_4$	21.1	6.815	Tetragonal	Se descompone con $\text{HNO}_3$ , soluble en $\text{H}_2\text{SO}_4$ y álcalis

### 2.1.3 MOLIBDENITA

De los minerales de molibdeno, la molibdenita es por mucho el más abundante, importante y es el único que se encuentra de manera independiente. En tiempos pasados, este mineral fue tema de controversia pues era confundido con minerales de plomo y grafito. [13] De hecho términos como “molybdos” o “molybdaena” han sido utilizados para minerales como la galena, grafito y molibdenita. [2] No fue hasta 1778 que el químico suizo Carl Wilhelm Scheel aisló azufre a partir de la molibdenita y convenció a Peter Jacob Hjelm, químico sueco, que siguiera con su trabajo. Hjelm aisló el nuevo elemento en 1782 y se reconoció al mineral como disulfuro de molibdeno. Fue hasta 1807 cuando se le dio el nombre de molibdenita por Bronghiart en su obra *Traité Élémentaire de Minéralogie*. [13]

La molibdenita es esencialmente disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y usualmente tiene una composición constante, con 59.90 % de molibdeno y 40.10 % de azufre [13], sin embargo, contiene un gran

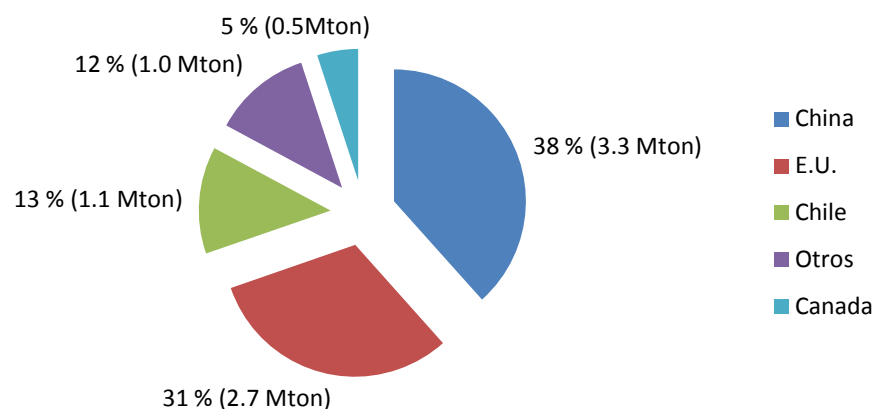
número de elementos traza en su estructura, la mayoría se encuentran ahí por reemplazamiento. Aunque en un principio hay muchos iones que podrían reemplazar al  $\text{Mo}^{4+}$ , en la estructura de la molibdenita debido a las características del arreglo cristalino de este ión (trigonal, con número de coordinación 6), se determina que solo los iones  $\text{Re}^{4+}$  y  $\text{W}^{4+}$  cuentan con las características geométricas y de carga eléctrica necesarias para reemplazar al  $\text{Mo}^{4+}$ . Por esta razón es que el Renio es el único elemento extraño contenido en cristales de molibdenita (los átomos de molibdeno y renio tienen prácticamente el mismo radio atómico, 1.39 Å y 1.37 Å respectivamente, y presentan un radio iónico idéntico de 0.68 Å). [2] El renio se encuentra presente en la molibdenita, aproximadamente en valores menores a las 2000 ppm, aunque esta cifra es muy variable y se han llegado a reportar valores de hasta 8200 ppm. [13]

En la molibdenita, además del reemplazamiento del ión  $\text{Mo}^{4+}$  también se puede presentar el reemplazamiento del ión  $\text{S}^{2-}$  por los iones  $\text{Se}^{2-}$  y  $\text{Te}^{2-}$ .

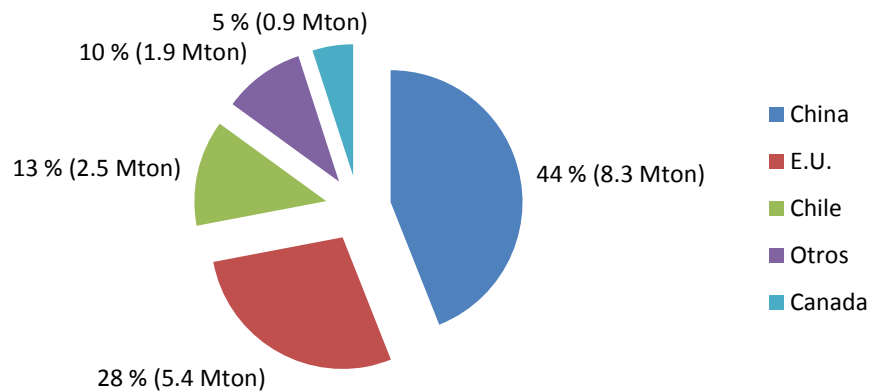
## 2.2 PANORAMA MUNDIAL

### 2.2.1 RESERVAS

Las reservas de molibdeno en el mundo ascienden a 8.6 millones de toneladas métricas. De este total, China cuenta con 3.3 millones de toneladas (38%), Estados Unidos con 2.7 (31%) En términos de reserva base, éstas ascienden a 19 millones de toneladas métricas de molibdeno de las cuales China cuenta con 8.3 millones (44%) y Estados Unidos con 5.4 (28%) [6] En la gráfica 1 y 2 se muestran las reservas y reservas base de molibdeno a nivel mundial respectivamente. [6]



Gráfica 1. Reservas de molibdeno a nivel mundial. [6]



**Gráfica 2.** Reservas base de molibdeno a nivel mundial. [6]

### 2.2.2 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE MOLIBDENO EN MINA

En el año 2008, la producción mundial de molibdeno de mina fue obtenida principalmente como subproducto de la minería del cobre (57% de total) y en segundo lugar como producción primaria de mina (43%). La producción de mina en el 2008 fue de 209.5 mil toneladas, con un crecimiento de 4.6% con respecto al año anterior. [14] En la tabla 3 se muestran las principales minas productoras de molibdeno ya sea como producto principal o subproducto.

En 2007 China fue el primer productor mundial de molibdeno de mina con 31.7% de la producción, desplazando a Estados Unidos al segundo lugar (26.8%), seguido por Chile (20.9%). En 2008 nuevamente se produjo un considerable aumento de la producción de molibdeno de mina en China (+20%), mientras que Chile redujo su producción en forma significativa (-24.7%). Durante 2009 China creció nuevamente, pero a un ritmo más moderado (+12.3%), y la producción de Estados Unidos se redujo debido a recortes de producción, tanto en las minas primarias de molibdeno como en las operaciones de cobre de alto costo (-11.4%). En tanto Chile recuperó algo de la fuerte caída de 2008, creciendo a una tasa de 4.3%.

De esta forma, para finales de 2009 China participó con 41% de la producción mundial de mina, Estados Unidos con 22.2% y Chile 15.8%. La suma de la producción de estos tres países representa aproximadamente el 80% de la producción mundial, dando cuenta de un mercado con alto grado de concentración geográfica. [20]

**Tabla 3.** Principales minas productoras de molibdeno en 2008. [14]

Minas PRIMARIAS	Ubicación	Producción (Mton)	Dueño
Henderson	Colorado, E.U.	18.200	Phelps Dodge
Thompson Creek	Idaho, E.U.	7.700	Blue Pearl
Endako	Columbia Británica, Canadá	5.450	Blue Pearl
Minas primarias chinas	China	57.670	
Otras minas primarias		1.630	

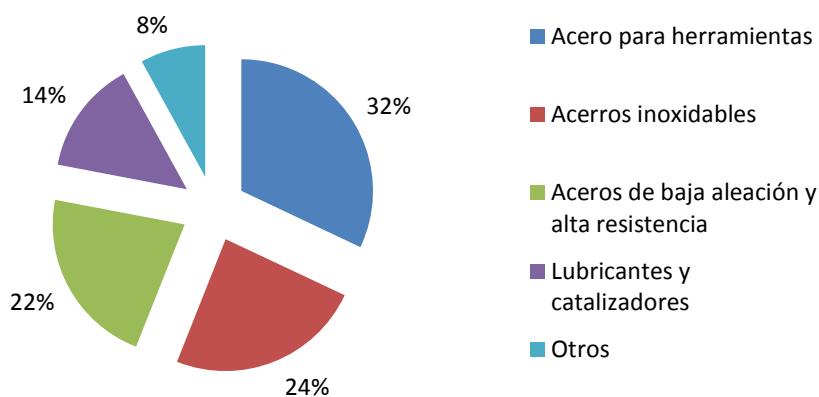
Minas con Mo como SUBPRODUCTO	Ubicación	Producción (Mton)	Dueño
Bagdad – Sierrita	EE.UU.	13.150	Freeport McMoran
Codelco Norte	Chile	11.675	Codelco
Bingham Canyon	EE.UU.	10.500	Rio Tinto
Los Pelambres	Chile	7.759	Antofagasta Minerals Compañías Japonesas
La Caridad	México	6.100	Southern Copper Corp
Antamina	Perú	6.050	BHP Billiton Xstrata Teck Mitsubishi
Toquepala	Perú	5.600	Southern Copper Corp
El Teniente	Chile	4.955	Codelco
Cuajone	Perú	4.100	Southern Copper Corp
Andina	Chile	2.755	Codelco
Sur Andes	Chile	2.578	Anglo American
Collahuasi	Chile	2.471	Anglo American Xstrata Compañías Japonesas
Erdenet	Mongolia	1.900	Gobiernos Mongolia y Rusia
Highland Valley Copper	Canada	1.680	Teck
Cerro Verde	Perú	1.350	Freeport McMoran Buenaventura Sumitomo Otros
Salvador	Chile	1.120	Codelco
Gibraltar Mine	Canada	300	Taseko Mines
Minas Suproducto de China*	China	23.560	Minas Suproducto de China*
Otra Minas Subproducto		11.310	Freeport McMoran

### 2.2.3 DEMANDA

En los últimos años, la demanda de molibdeno creció sustancialmente por el mayor consumo de China, y en menor medida de Europa y Estados Unidos. [14]

Se estima que el consumo mundial de molibdeno en el 2008 se concentró en la industria del acero, la cual representó un 71% de la demanda total. Esta demanda se subdivide principalmente en aceros para ingeniería y construcción (35%), aceros inoxidables (25%) y aceros para herramientas e instrumentos de alto rendimiento (11%). Otros usos destacados del molibdeno son como lubricante

(molibdeno metálico), como catalizador en la industria química y para la fabricación de superaleaciones. [20] En la gráfica 3 se muestra el consumo de molibdeno por uso final en 2007.



**Gráfica 3.** Consumo de molibdeno por uso final en 2007 [9]

Con base en la evolución histórica del consumo de molibdeno, este mercado ha crecido en promedio de 3 a 4 %. Sin embargo, en los últimos años, las tasas de consumo han alcanzado niveles por encima del 8 % anual. Este dinamismo se debió a la evolución en la industria del acero como respuesta al crecimiento de la demanda en Asia y E.U. El dinamismo económico de los países industrializados repercutió directamente en el aumento de la demanda de distintos productos finales como los del sector automotriz, electrodomésticos, construcción e infraestructura en general, que han expandido el mercado del acero. [1]

Para finales del año 2008 la demanda del molibdeno sufrió una brusca desaceleración debido a la crisis económica mundial.

La tabla 4 muestra la evolución del consumo de molibdeno por zona geográfica entre los años 2007 y 2008.

**Tabla 4.** Consumo de molibdeno por zona geográfica [14]

Zona geográfica	2007 (ton)	2008 (ton)	Variación (%)
Europa Occidental	66610	59480	-9.7
Estados Unidos	37661	35540	-6.7
Japón	33957	30550	-10.9
China	33751	45587	35.1
Otros	34368	37195	8.2
<b>Total</b>	<b>205798</b>	<b>207840</b>	<b>1.0</b>

#### 2.2.4 PRECIOS DEL MOLIBDENO [14]

Durante los últimos 30 años el precio promedio anual del molibdeno ha oscilado entre 2 y 5 US\$/lb. Dado que el molibdeno es un metal que no se cotiza en las bolsas de metales, el precio del óxido de molibdeno se publica semanalmente en la edición de Platts Metals Week, como referencia para fijar las condiciones de los contratos entre productores, traders y consumidores de este metal. Este precio corresponde al valor promedio ponderado por volúmenes de material y valor monetario transado en el período de una semana en los mercados de Europa, Estados Unidos y Japón.

Excepciones a esta tendencia se observaron a fines de la década de 1970 y principios de la década de 1980 (entre 6.7 y 24 US\$/lb); en el año 1995 (7.9 US\$/lb); y en el período 2003 a 2008 (entre 5.3 y 31.7 US\$/lb).

Si el análisis se enfoca en los precios reales y se eliminan los episodios excepcionales de precios altos, se aprecia un comportamiento de largo plazo bastante estable con una leve tendencia decreciente, dentro de una banda entre 3 US\$/lb y 7 US\$/lb.

En el año 2004 el precio anual fue de 16.4 US\$/lb; 31.7 US\$/lb en 2005; 24.7 US\$/lb en 2006, 30.2 US\$/lb en 2007 y 28.4 US\$/lb en 2008. En 2009 el precio promedio anual del molibdeno fue de 10.9 US\$/lb.

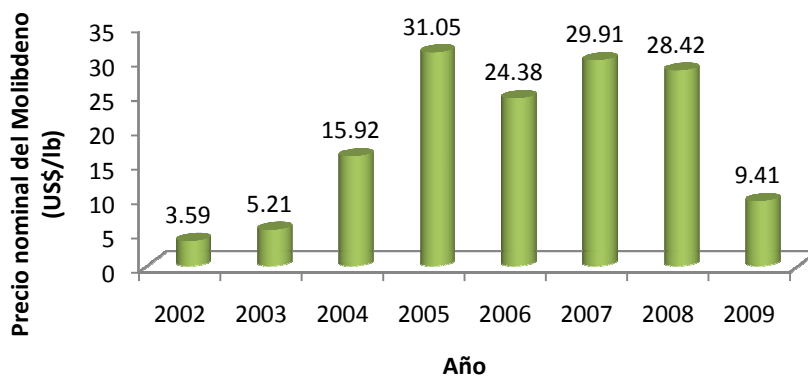
Este último episodio de precios altos estuvo asociado al fuerte ciclo de expansión económica iniciado a principios de la década pasada, marcado por el crecimiento económico de China. El aumento de la demanda de materias primas para el desarrollo de infraestructura y para la industria de exportación del país asiático fue el motor, tras el incremento de las cotizaciones de los distintos metales en 2003 y siguientes. Este fenómeno se vio reforzado por la incapacidad desde el lado de la oferta de materias primas de cumplir con las expectativas de crecimiento de la demanda, lo que reforzó el ciclo de aumento de los precios.

Todas estas condiciones positivas se mantuvieron durante gran parte de 2008, sosteniendo el precio por sobre los 30 US\$/lb, sin embargo, a mediados de septiembre de ese año se desató la crisis financiera global generada por la crisis *subprime* en Estados Unidos, lo que impactó fuertemente los mercados de commodities. Con ello, la demanda esperada de molibdeno en el corto y mediano plazo fue fuertemente reducida por las perspectivas de crecimiento económico, y por la dificultad de financiamiento para la generación de inventarios por parte de entes financieros y de empresas consumidoras. No obstante, debido a que el molibdeno no es cotizado en bolsa, el precio reaccionó

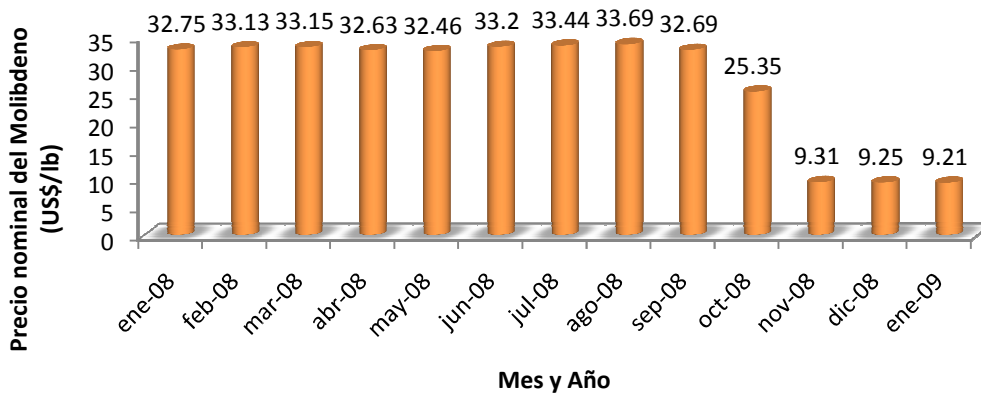


con un leve retardo con respecto del resto de los metales, teniendo su primera caída fuerte en la cotización del mes de octubre (25.35 US\$/lb), para llegar a 9.31 US\$/lb en noviembre de 2008; en diciembre se observó un valor similar al de noviembre (9.25 US\$/lb), reflejando un cierto piso para la estabilización del precio.

Por su parte, el año 2009 comenzó con el precio en torno a 9 US\$/lb y con una leve tendencia a la baja, después de la brusca caída sufrida en el cuarto trimestre del año 2008. En las gráficas 4 y 5 se muestran los precios nominales anuales y mensuales del molibdeno. [15]



**Gráfica 5.** Precios nominales anuales del Molibdeno [15]



**Gráfica 6.** Precios nominales mensuales del Molibdeno [15]

## 2.3 PANORAMA EN MÉXICO

La producción de Molibdeno en México se concentra solamente en una unidad minera, La Caridad ubicada en el estado de Sonora, esta mina pertenece al Grupo México (ver tabla 3). La producción de molibdeno en México durante el 2009 fue de 9 800 toneladas y en 2007 fue de 7 812. Esto significa que la producción aumento en un 25.4 %. [21] Las reservas de mineral son de 4 105.8 millones de toneladas con una ley de 0.028 %. [21] A pesar de esto, hay un gran número de proyectos en el país que contemplan la extracción de molibdeno, especialmente en el Estado de Sonora como se puede observar en el mapa 1. Los principales proyectos son los siguientes: Luz del Cobre de Zaruma Resources Inc. con una producción anual estimada de 8000 toneladas lo que significaría la duplicación de la producción nacional de molibdeno; Los Verdes de Molibdeno Los Verdes S.A. con una producción anual estimada de 1058 toneladas y El Creston de Creston Moly Corp. Con una producción anual estimada de 907 toneladas.



**Mapa 1.** Principales minas y proyectos de cobre y molibdeno en México

Con lo que respecta al procesamiento del concentrado de molibdenita, en México solo existe una empresa, Molymex que se encuentra en el Estado de Sonora. Esta empresa es propiedad de la Chilena Molymet y sólo produce óxido de molibdeno de grado técnico y  $\text{MoO}_3$  de alta solubilidad en diferentes presentaciones. Durante el año 2009, produjo 13.5 millones de libras de molibdeno, lo que

significó el 53.3 % de la producción del año anterior. Asimismo, produjo 2 269 205 libras de trióxido de grado técnico en forma de briquetas, lo que significó el 27.1 % con relación a su producción durante 2008.

Los menores niveles de producción registrados durante 2009, se debieron a que esta empresa paralizó sus operaciones durante el segundo semestre de ese año con el objeto de ejecutar el proyecto denominado “MORO” durante el cual se construyó un nuevo horno de tostación de 16 pisos, lo que significa la ampliación de su capacidad de tostación a 26.5 millones de libras de molibdeno. [22]

## 2.4 PRINCIPALES PRODUCTOS DE MOLIBDENO

Los productos de molibdeno que se utilizan en la industria pueden dividirse en dos grandes grupos de acuerdo con la pureza requerida:

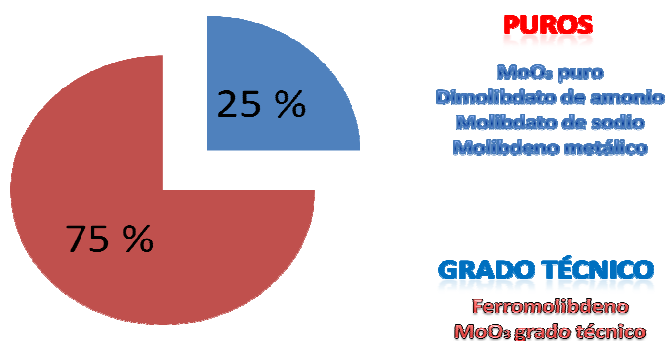
- Grado técnico
- Grado químicamente puro

En la gráfica 7 se muestran algunos productos de cada grupo así como el porcentaje aproximado en que estos son utilizados por la industria.

En la tabla 5 se muestra tipo de producto de molibdeno según su campo de aplicación:

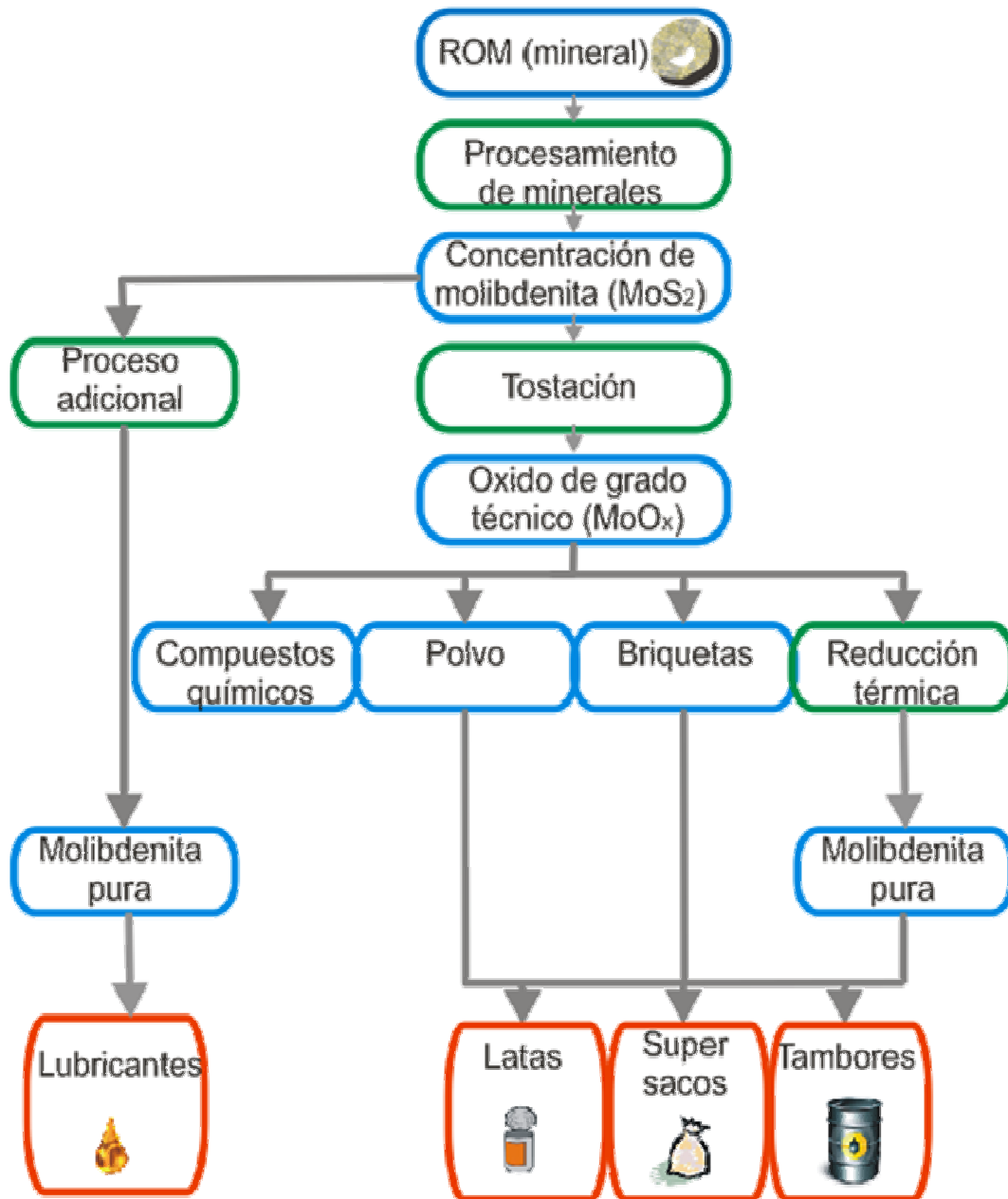
**Tabla 5.** Campos de aplicación de algunos productos de molibdeno

	MoO <sub>3</sub> grado técnico	Ferromolibdeno	Molibdeno metálico
Superaleaciones			X
Aceros inoxidable	X	X	
Aceros de baja aleación y alta resistencia	X	X	
Aceros para herramientas	X	X	
Productos para fundición		X	



**Gráfica 7.** Productos de molibdeno según su grado de pureza. [9]

En la figura 1 se muestra un diagrama que esquematiza el proceso de obtención de productos de molibdeno



**Figura 1.** Ruta de obtención de los productos de molibdeno [6]

También se pueden dividir de acuerdo con la industria que los va a utilizar:

- Productos para la industria del hierro y del acero
  - Concentrado de molibdenita tostado (MoO<sub>3</sub> grado técnico)

Es el producto principal que se utiliza para añadir molibdeno a aceros aleados e inoxidables.

- Ferromolibdeno (FeMo)

Puede ser usado en cualquier proceso de fundición o refinación para producir acero o hierros que contengan Mo. En aceros con bajo contenido de Mo (no más de 0.2 % Mo), como en los aceros de baja aleación y alta resistencia, todo el molibdeno es añadido como FeMo. Éste contiene típicamente entre 65-75% de Mo y un máximo de 0.5 % de Cu.

- Pellets de molibdeno metálico

Contienen como mínimo 99.9 % de Mo y es usado para evitar la contaminación de superaleaciones con elementos traza.

- Productos de molibdeno metálico y aleaciones
- Productos para la industria química

Estos incluyen:

- Disulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) grado lubricante, producido mediante el secado y separación de los aceites que contiene la molibdenita de alta pureza sin tostar.
- Óxido molíbdico puro sublimado, producido mediante la sublimación del concentrado de molibdenita tostado.
- Heptamolibdato de amonio
- Octamolibdato de amonio
- Óxido molíbdico calcinado
- Molibdato de sodio, producido mediante la purificación del concentrado de molibdenita tostado.

## **2.5 PRODUCCIÓN DE ÓXIDO DE MOLIBDENO POR VÍA PIROMETALÚRGICA**

### **2.5.1 TOSTACIÓN**

En la transformación de las materias primas la tostación representa una significativa e importante etapa. Específicamente la tostación cubre, por una parte, operaciones intermedias entre la preparación de minerales y la concentración, por la otra, operaciones de recuperación y acabado de metales. En la tostación tradicional intervienen reacciones químicas con la atmósfera del horno a temperaturas inferiores a los puntos de fusión de la carga o del producto. Las reacciones que ocurren en estado líquido para producir metal, mata o escoria se distinguen, desde el punto de vista de la metalurgia, como operaciones de fusión.

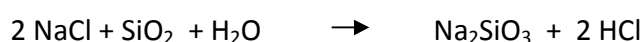
Desde el punto de vista químico en la tostación pueden ocurrir reacciones tales como la oxidación, la reducción o magnetización (reducción controlada), y la sulfatación o cloración. Desde el punto de vista del proceso, la tostación puede ser autógena, por insuflado, instantánea o volatilizante, mientras que desde el punto de vista operativo, puede llevarse a cabo por suspensión o fluidización. La tostación involucra cambios químicos diferentes a los de la descomposición térmica (generalmente incluidos bajo el nombre de calcinación). Algunas veces, una tostación puede realizar simultáneamente un secado y una calcinación. [24]

### **2.5.2 TIPOS DE TOSTACIONES METALÚRGICAS**

La tostación no sólo se utiliza para realizar la oxidación, sino que puede cumplir cualquiera de los siguientes objetivos:

1. Tostación oxidante para quemar el azufre de los sulfuros y reemplazarlo total o parcialmente con oxígeno en la red cristalina
2. La tostación magnetizante efectúa la reducción controlada de hematita o magnetita, permitiendo así la concentración de la mena mediante separación magnética
3. Tostación sulfatante para convertir sulfuros u óxidos metálicos en sulfatos, generalmente antes de la lixiviación.
4. Tostación clorante para convertir ciertos metales en sus cloruros volátiles
5. Tostación carburizante para preparar metales refractarios o calcinados para la cloración, como es el caso de las menas de titanio y circonio
6. Tostación en presencia de carbonato de sodio para extraer de sus menas elementos refractarios, tales como el cromo, mediante la formación de compuestos solubles lixiviables como el cromato de sodio

7. Tostación segregante o clorometalización para aislar partículas metálicas de la roca matriz sobre una superficie reductora. Ésta es particularmente útil para el beneficio de menas oxidadas de cobre y de cobre níquel, mediante la volatilización de sus cloruros de HCl, seguida por el depósito en estado metálico sobre una superficie carbonácea. El cloruro de hidrógeno gaseoso se genera mediante la acción de vapor de agua caliente (700-900 °C) sobre el cloruro de sodio en presencia de cuarzo, un constituyente común de la mayoría de los minerales, de acuerdo con la reacción siguiente:



8. Tostación volatilizante para eliminar otros metales con óxidos metálicos tales como  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZnO}$ , los cuales pueden condensarse en las partes más frías de tostador. En la preparación de minerales de bismuto, algunas veces se usa una tostación volatilizante a temperatura cuidadosamente controlada, para eliminar al arsénico y al antimonio como óxidos
9. Tostación reductora para convertir óxido a metal dentro de una matriz compleja, previamente a la lixiviación o fusión
10. Tostación con sinterización o con soplado para modificar las características físicas de la mena o del concentrado. Esto cubre generalmente operaciones de aglomeración y peletización, como en la aglomeración de las menas de hierro. [24]

### 2.5.3 OPERACIONES Y HORNO DE TOSTACIÓN [30]

Los principales equipos que se emplean actualmente para tostar sulfuros en escala industrial son los Hornos de Pisos, los Hornos de Lecho Fluido, los sistemas Flash y los Hornos Rotativos o de Tubo.

Los Hornos Rotativos se han empleado con éxito para tostar pirita, sin embargo, su uso no se ha extendido a otros metales debido a que la mayor parte de los sulfuros al oxidarse, tienden a formar colpas y sinter que crecen en las paredes de los hornos hasta taparlo por completo.

En los hornos sinter el lecho de material se encuentra estacionario en cajas móviles y el gas o aire se insufla por su parte inferior, el material que se obtiene debe molerse por estar sinterizado, hay altas pérdidas de finos y el control de la reacción es difícil. La reacción se inicia por medio de quemadores directamente sobre la carga, cada caja presenta orificios en su parte inferior para permitir el paso del aire de oxidación como es en la tostación-sinterización del PbS.

Los Hornos de pisos múltiples son los hornos clásicos para tostar, pueden ser Wedge, Nichols o Herreshoff. A pesar de tener un sistema para mover el material, bastante complicado, y requerir materiales inoxidables, se ha empleado con éxito desde el siglo anterior. Básicamente consiste en un cuerpo cilíndrico revestido interiormente por refractarios y provisto de varios pisos superpuestos con lumberras en el centro y la periferia, alternadamente, para permitir el flujo ascendente de los gases y el descenso de la carga, lo que se consigue mediante el empuje de las palas conectadas a los brazos giratorios del eje central. Pueden tener desde 4 hasta 18 pisos superpuestos, con diámetros hasta de 6 m cada hogar y alturas sobre los 15 m. Las capacidades varían de 50 kg a 200 toneladas, según el tipo de carga y producto. El material recorre un camino zigzag mientras el gas hace igual recorrido en contracorriente, sin embargo, puede extraerse el gas separadamente de cada piso si se requiere.

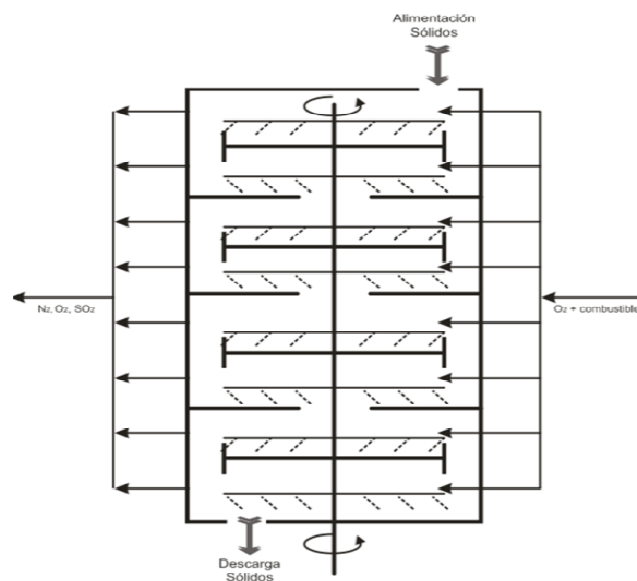
Los brazos y palas son huecos y se refrigeran con aire, mediante un soplador. Los brazos giran lentamente entre 0.2 y 5 rpm para mover el material. La mayor desventaja de estos hornos es la alta corrosión a que están expuestas las partes metálicas no protegidas, palas, brazos etc. y lo complicado del sistema móvil. Por otra parte, el control de la temperatura es casi imposible y hay un fuerte gradiente entre piso y piso. El costo de la Tostación varía entre 15 y 30 centavos de US\$ por tonelada de concentrado. Generalmente se debe emplear material seco, sin embargo, muchos hornos emplean el primer y segundo piso para secar el mineral o concentrado usando gas caliente de los pisos inferiores. La alimentación y descarga al horno se hace por lo general con tornillos sin fin.

Un sistema de quemadores auxiliares en cada piso proporciona calor adicional, para iniciar las reacciones o para compensar las pérdidas térmicas del sistema. El aire de oxidación se introduce en el piso inferior o en cada piso, agregando exceso de aire de combustión al quemador o bien, se ponen entradas de aire adicionales en cada piso. En la figura 2 se muestra un esquema de estos hornos.

Los hornos de tostación Flash se han empleado con éxito para ciertos tipos de sulfuros no muy gruesos y auto-tostantes. Es una combinación de horno de pisos y tostación en suspensión, y debido a que no hay una capa de gas estacionario alrededor de la partícula en la cámara, la cinética de tostación es relativamente rápida. Consiste básicamente en la suspensión de una lluvia de partículas, combustible y aire en una cámara cerrada.



Los hornos de Fluido-sólido se han impuesto ampliamente en los últimos 50 años por ser fáciles de manejar, con controles muy precisos, sencillo de construir y de gran capacidad. Tiene el inconveniente de arrastrar mucho material con los gases, pero esto se soluciona reciclándolos al sistema. Se pueden emplear para materiales finos con tamaño inferior a las mallas 200-270 (74-53  $\mu\text{m}$ ), pero requieren una fuerte recirculación de sólidos al reactor. No pueden emplearse para materiales que nodulizan, se compactan o se aglomeran, o con material húmedo debido a que no se forma el lecho fluido o bien se canaliza el gas dentro del horno. Tienen la más alta capacidad por área de piso entre todos los hornos empleados, aunque el costo de operación puede ser algo superior al horno de pisos. El sistema de recuperación de finos es complejo, comúnmente se emplean en serie con una caldera recuperadora de calor, lo que aumenta la eficiencia térmica del proceso. En ciertos casos, se pueden emplear una pulpa húmeda bombeada al horno, aunque disminuya la eficiencia térmica de éste, pero elimina la etapa de filtrado del concentrado. Sus dimensiones pueden ser 3 m de diámetro por 5 m de alto. Su capacidad es de 800 ton/día.



**Figura 2.** Horno de pisos múltiples

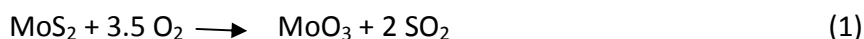
### 2.5.4 TOSTACIÓN OXIDANTE DE $\text{MoS}_2$

La materia prima para el procesamiento pirometalúrgico del molibdeno es el concentrado de molibdenita. Casi todo este concentrado es tostado para obtener  $\text{MoO}_3$  de grado técnico, que constituye el material base de todos los productos comerciales de molibdeno. Las impurezas que puede contener el  $\text{MoO}_3$  son restrictivas, en especial para el contenido de azufre, cobre, plomo y fósforo. [2] En la tabla 6 se muestra la composición típica requerida para el  $\text{MoO}_3$  grado técnico y el óxido en forma de briquetas.

**Tabla 6.** Especificaciones del  $\text{MoO}_3$  grado técnico [2]

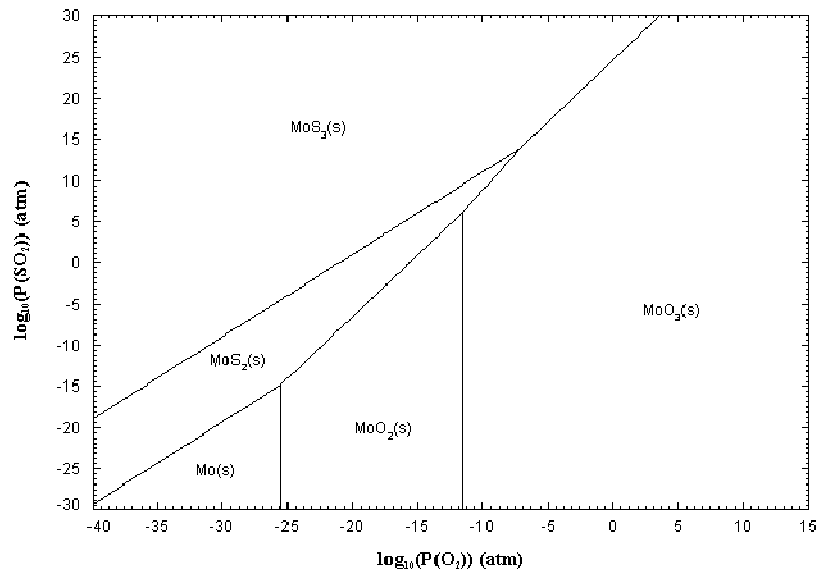
	Grado Técnico (%)	Briquetas (%)
Molibdeno	56-60	51-54
Azufre	0.15 máximo	0.15 máximo
Cobre	0.10 máximo	0.3 máximo
Fósforo	0.05 máximo	0.05 máximo
Plomo	0.10 máximo	0.10 máximo
Carbono	---	10-15 máximo

En la tostación de molibdenita están involucradas un gran número de reacciones que pueden dividirse en cuatro grupos principales. El primero es la oxidación de la molibdenita. Si la tostación con oxígeno atmosférico es por encima de los 500 °C la reacción ocurre rápidamente y en forma exotérmica



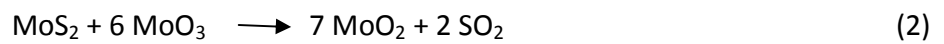
El calor de formación es de alrededor de - 1054.37 kJ/gmol (- 252 kcal/gmol) de  $\text{MoS}_2$  a 600 °C. La reacción es virtualmente irreversible y tiene lugar aun a muy bajas concentraciones de oxígeno en fase gaseosa. [2] La pérdida de masa teórica durante esta reacción es de 10.04 % [25]

En el proceso de oxidación se forma una capa de trióxido de molibdeno sobre las partículas de molibdenita. La velocidad de la reacción es determinada por la estructura de la capa de óxido ya que el oxígeno y el dióxido de azufre deben difundir a través de la película. Una capa densa de óxido se forma a 400 °C, sin embargo, las capas de óxido que se forman a temperaturas más altas (550-600°C) son porosas y la reacción se da sin alteraciones. En este rango de temperaturas y a concentraciones normales de dióxido de azufre y oxígeno, el trióxido de molibdeno se encuentra en una sola fase. [2] En la figura 3 se muestra el diagrama de fases para el sistema Mo-S-O a 873 K. Se puede observar que el  $\text{MoO}_2$  es estable sólo a presiones de oxígeno por debajo de  $10^{-12}$  bar. [25]

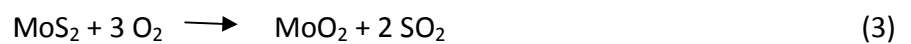


**Figura 3.** Diagrama de estabilidad del sistema Mo-S-O a 873 K []

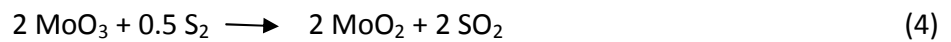
El segundo grupo de reacciones que debe tomarse en cuenta es el que involucra la interacción entre trióxido de molibdeno y el dióxido de molibdeno. En la ausencia de aire se forma dióxido de molibdeno entre 600 y 700 °C a través de la siguiente reacción:



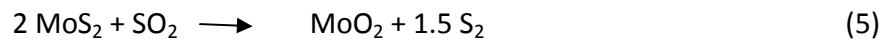
Esta reacción ocurre en el interior de las partículas. Existen además otras reacciones que llevan a la formación de dióxido de molibdeno, bajo condiciones apropiadas de temperatura y composición de la fase gaseosa, puede ocurrir la oxidación directa de la molibdenita. Para esta reacción la pérdida de masa es de 20.1 % [25]



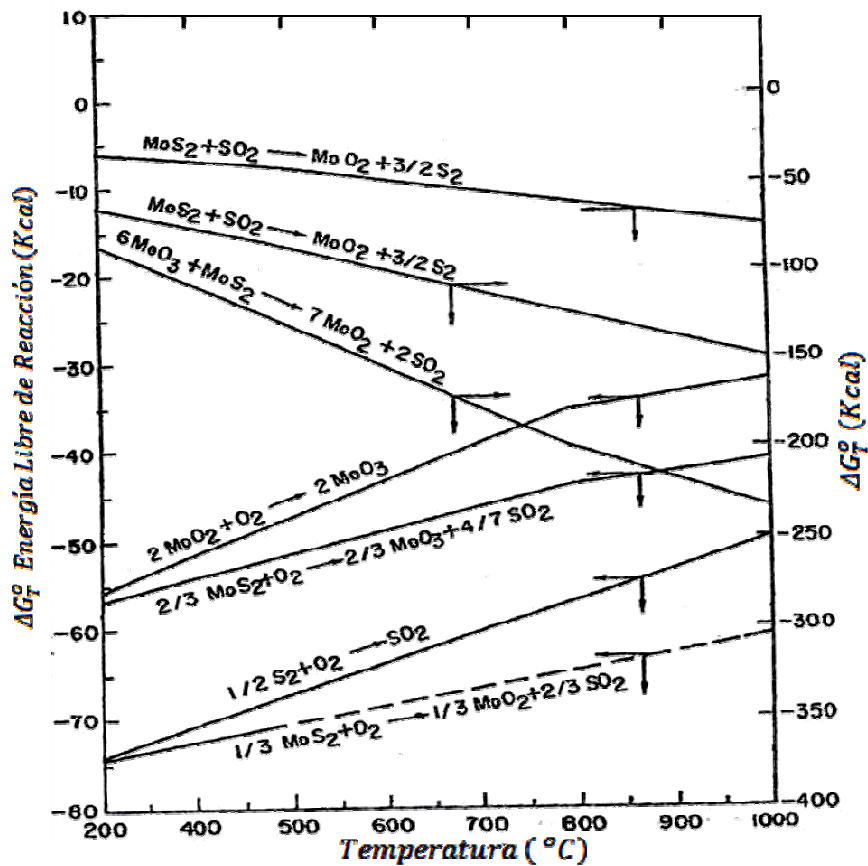
Otras reacciones reportadas son la reducción del trióxido de molibdeno por la fase gaseosa



y la reacción entre la molibdenita y el dióxido de azufre



Estas reacciones son termodinámicamente factibles. En la figura 4 se muestra el diagrama de energía libre de reacción entre compuestos de molibdeno, dióxido de azufre y azufre gaseoso.



**Figura 4.** Energía libre de reacción entre compuestos de molibdeno, dióxido de azufre y azufre gaseoso. [2]

Debido a que el dióxido de molibdeno es prácticamente insoluble en soluciones amoniacales, es necesario llevar a cabo la tostación a temperaturas que no excedan los 600 °C para evitar el sinterizado, la interacción con el dióxido de azufre, y otras reacciones.

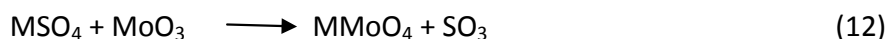
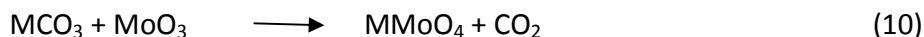
El tercer grupo de reacciones comprende la oxidación de otros minerales sulfurosos que acompañan a la molibdenita. La molibdenita está normalmente asociada con sulfuros de hierro, cobre y zinc, éstos son convertidos a óxidos y parcialmente a sulfatos, cuando la tostación de la molibdenita se lleva a cabo entre 550 y 600 °C.



Las temperaturas de disociación de los diferentes sulfatos varían ampliamente. Los sulfatos de hierro se disocian entre los 450 y los 500 °C, mientras que los sulfatos de cobre se disocian alrededor de los

600-650 °C, y los sulfatos de zinc aproximadamente a los 700 °C; si el concentrado contiene carbonato de calcio, se puede formar sulfato de calcio durante la tostación.

En el cuarto grupo se encuentran las reacciones entre el trióxido de molibdeno y las especies oxigenadas que dan lugar a la formación de molibdatos. El trióxido de molibdeno reacciona con óxidos, carbonatos y sulfatos de un gran número de metales formando molibdatos.



Donde M puede ser Ca, Cu, Zn, Pb, etc.

El molibdato de cobre y el trióxido de molibdeno, así como el molibdato de calcio y trióxido de molibdeno forman eutécticos a bajas temperaturas. Este hecho contribuye a reducir la temperatura de sinterización y la formación de un sinterizado duro durante el proceso de tostación, cuando la molibdenita está asociada a cantidades relativamente altas de cobre o calcio o ambos; entre los molibdatos, los de calcio y plomo son moderadamente solubles en agua, y su presencia en el producto de tostación de la molibdenita provoca una marcada disminución en el grado de extracción del molibdeno. El molibdato de hierro es poco soluble en soluciones amoniacales mientras que los de zinc y cobre se disuelven rápidamente en estas soluciones. El  $\text{MoO}_3(s)$  y el  $\text{CuO}(s)$  empiezan a reaccionar en el rango de los 395 °C hasta aproximadamente los 700 °C para formar el  $\text{CuMoO}_4$ , a partir de esta última temperatura comienzan fusiones localizadas de la mezcla. Es probable la existencia del molibdato  $\text{Cu}_2\text{MoO}_5$  preferentemente en aquellas partículas de  $\text{CuO}$  que no reaccionaron completamente.

La reacción entre el  $\text{CaO}$  y el  $\text{MoO}_3$  comienza entre los 390 °C y los 485 °C para formar el  $\text{CaMoO}_4$ , reacción que se completa entre los 500 °C y los 585 °C, sobre los 720 °C comienza la aparición de fusiones localizadas en la mezcla de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CaMoO}_4$ .

La presencia de silicio en los concentrados de molibdenita no es vista con preocupación pues aparentemente no hay interacción entre el silicio y el trióxido de molibdeno.

La operación de tostación se ha realizado tradicionalmente en hornos de pisos múltiples, en consideración a que la termodinámica del proceso la favorece, lográndose procesos autógenos cuando se cuenta con las condiciones necesarias para la oxidación.

En la puesta en marcha del horno, es necesario calentar los hogares a través de la quema de combustible, en este caso se usa queroseno (parafinas), el horno debe disponer de quemadores aire/combustible en algunos de los hogares de acuerdo a las necesidades del aumento de temperatura. En la práctica, es necesario realizar presiones de oxígeno de alrededor  $10^{-10}$  bar, para que el proceso de oxidación ocurra, para lo cual no es necesario insuflar aire al horno, éste se consigue como producto del tiraje que realizan los extractores de los gases producidos durante el proceso. En la operación del horno es necesario extraer los gases producidos, tanto por combustión del azufre como por el aire que ingresa al horno, esta operación de extracción de gases debe realizarse en cada piso, para asegurar la mayor estabilidad del proceso en todos los pisos, es decir, evitar los gradientes o diferencias en las variables principales del proceso, como son las presiones parciales de oxígeno y dióxido de azufre, y la temperatura. La extracción de los gases genera pérdidas de calor y además arrastres de polvos de concentrados y óxido de molibdeno, con valores mayores al 10% de la carga de alimentación.

La alimentación de concentrados de Molibdenita con leyes de 48 a 50% de Mo, se efectúa en el primer piso, el superior, cuando el horno ya ha alcanzado altas temperaturas. El movimiento de la carga en el horno se realiza por acción de los brazos del eje central que gira de 1 a 3 revoluciones por minuto. Las paletas adheridas a los brazos, mueven el concentrado, renuevan la interfase del lecho con la fase gas, y además producen el avance radial del material desde la zona de caída al piso, hasta la zona de descarga al piso siguiente. Las lumbreras son alternadas entre la periferia de la solera del piso y el centro del piso, realizándose un desplazamiento en zigzag entre los pisos del horno. La descarga del óxido de molibdeno producido de leyes de 50 - 55% de Mo, se efectúa en el último piso, el más inferior del horno.

El proceso de tostación se encuentra favorecido termodinámicamente, debido a los altos valores para la entalpía de la reacción química de oxidación, aún así, el proceso requiere de tiempos entre 8 y 12 horas para completar la transformación de sulfuro a trióxido de Molibdeno; lo anterior debido al control que ejerce sobre la velocidad del proceso, la difusión de reactantes hacia la interfase de reacción química, privilegiándose para el control, la difusión del oxígeno hacia el interior del lecho de partículas. Debido a lo anterior, la mayor parte de la reacción ocurre en la superficie del lecho y no en el interior de éste, lo que provoca que el proceso sea muy dependiente de la renovación de la superficie del lecho por acción de las paletas de los brazos giratorios.

Por lo anterior, para completar el proceso de oxidación del sulfuro de molibdenita, se requieren por lo menos 12 pisos; los 3 primeros ocupados en el secado del concentrado, con una humedad que varía de 0.5 a 10%; en los 6 pisos siguientes ocurre la oxidación a dióxido de Molibdeno; y en los últimos 3 pisos en los que se considera que el producto se oxida a trióxido de Molibdeno.

El óxido de molibdeno así producido tiene un 50 - 55% de Molibdeno y no más de 1000 ppm de Azufre, la operación en el tostador de pisos (hogares) permite lograr un 93% de transformación de la Molibdenita en Trióxido de Molibdeno.

De acuerdo con las investigaciones de [25], se propuso que una forma simplificada del mecanismo de reacción puede ser el siguiente:

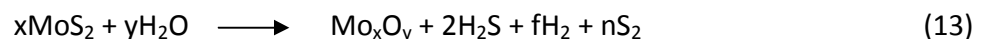


Además demostraron que la practica industrial y la investigación a escala de laboratorio indica que  $\text{MoO}_2$  es el principal óxido intermedio, alcanzando concentraciones máximas entre 40 y 60%.

En su trabajo, también propusieron las constantes de activación de las reacciones 1 y 3, así como la energía de activación de la reacción 1; encontraron que durante la tostación de molibdenita en hornos de tostación de hogar múltiple, los siete pisos superiores presentan como especie dominante a la molibdenita, del piso ocho a doce la especie dominante es el  $\text{MoO}_2$ , el cual está presente en el 75%. Del piso 14 al 16 la especie dominante es el  $\text{MoO}_3$ .

Algunos otros investigadores han estudiado el mecanismo de oxidación de la molibdenita con sustancias diferentes al oxígeno, como es el caso de [10], quienes trabajaron con mezclas de aire y vapor de agua a 900 y 1200 °C.

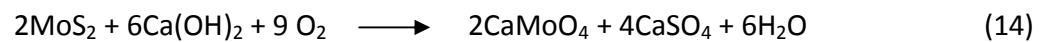
El procesamiento de la molibdenita mediante la reacción con vapor de agua a altas temperaturas, tiene un gran número de ventajas con respecto a la tostación con oxígeno. La interacción a alta temperatura entre la molibdenita y el vapor de agua produce dióxido de molibdeno no volátil, que es uno de los principales productos del molibdeno. El proceso esta descrito por la siguiente reacción:



En contraste con lo que ocurre en la tostación convencional de molibdenita con aire, la oxidación de ésta con vapor de agua, además de producir dióxido de molibdeno no volátil, también genera sulfuro de hidrógeno por lo que es posible producir directamente azufre elemental mediante el uso del proceso Claus.

Durante las investigaciones [31] trabajaron la extracción de molibdeno y renio mediante la tostación de molibdenita con hidróxido de calcio, seguido de una lixiviación del calcinado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido y obtuvieron recuperaciones de molibdeno de 99% a 550 °C y 1 hora de tostación, seguido de una lixiviación con una concentración 2 N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 80-90 °C por 2 horas.

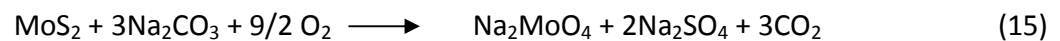
La tostación de la molibdenita en presencia de hidróxido de calcio resulta en la conversión de los sulfuros de molibdeno, en molibdato de calcio de acuerdo a la siguiente reacción:



El SO<sub>2</sub> generado durante la tostación es transformado en CaSO<sub>4</sub>, haciendo al proceso libre de la generación de gases atmosféricos contaminantes.

Otros investigadores [32] trabajaron en la tostación de molibdenita usando carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) obteniendo MoO<sub>3</sub>, después de procesar los producto de la tostación con una solución ácido/base con una pureza final del 99.9 %.

Cuando la molibdenita es tostada en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, forma molibdato de sodio (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), de acuerdo a la siguiente reacción:



El molibdato de sodio formado es soluble en agua y por lo tanto puede ser fácilmente procesado con una solución ácido base para producir MoO<sub>3</sub>.

### 2.5.5 CAPACIDAD DE TOSTACIÓN EN EL MUNDO

En el mercado mundial, el mayor volumen de molibdeno es comercializado en forma de óxido de molibdeno de grado técnico. La mayor versatilidad de usos explica que, no obstante que el concentrado de molibdeno proveniente de la mina también se comercializa, las compañías mineras opten por tostar el concentrado en instalaciones propias o en empresas de procesamiento independiente.

Una buena parte de las instalaciones de tostación de concentrados de molibdeno se encuentran integradas en las minas primarias o con aquéllas que producen concentrados de molibdeno como subproducto.



Existen empresas independientes que no tienen minas propias y que compran concentrados de molibdeno a las compañías mineras para su procesamiento y venta posterior, o bien “maquilan” a las compañías mineras (por ejemplo: Molymet S.A en Chile y Molymex en México). En la tabla 7 se muestran las principales plantas donde se lleva a cabo la tostación de productos de molibdeno, se hace la separación entre los países del mundo occidental y la de China, Rusia y otros países del mundo oriental. [6]

**Tabla 7.** Capacidad de tostación en el mundo occidental, China y Rusia [6]

Mundo occidental			
Compañías integradas			
País	Compañía	Ubicación	Capacidad (ton Mo f)
Canadá	Blue Peral	Endako	8 000
Chile	Codelco	Chuquicamata	9 200
Holanda	Climax/Phelps Dodge	Rotterdam	11 600
E.U.	Climax/Phelps Dodge	Ft. Madison	18 400
	Phelps Dodge	Sierrita	12 600
	Blue Peral	Langeloth	14 000
Compañías independientes			
Bélgica	Sadaci (Molymet)	Ghent	9 000
Chile	Molymet	San Bernardo	24 600
México	Molymex (Molymet)	Sonora	10 600
Chile	Alto Norte	Antofagasta	5 700
Total mundo occidental			124 000

Rusia y China			
País	Compañía	Ubicación	Capacidad (ton Mo f)
China	Jin Duicheng Mo. (JDC)	Shaanxi	12 000
	Luoyang Luanchuan (LLM)	Luanchuan	16 000
	Liaoning	Liaoning	16 000
	Xu Zhou	Xu Zhou	8 000
	Otros China	-	5 600
Rusia	Chemk	Chelyabinsk	14 000
	Zhirikensk Mining	Ziriken	1 700
Armenia	ZCMC-ACMC	Agarak	850
Irán	Zanjan Brons Ltd.	Qazvin	1 300
Japón	Taiyo Koko Co. Ltd.	Kobe	1 400
Total China y otros			78 850

La capacidad de tostación en Occidente se concentra fundamentalmente en Estados Unidos (36.3%), Chile (31.9%) y Holanda (9.4%). Durante el año 2006, la producción de molibdeno en mina de Estados Unidos, Chile, Canadá, Perú y México totalizó 136,359 toneladas de molibdeno contenido en concentrados. [6]

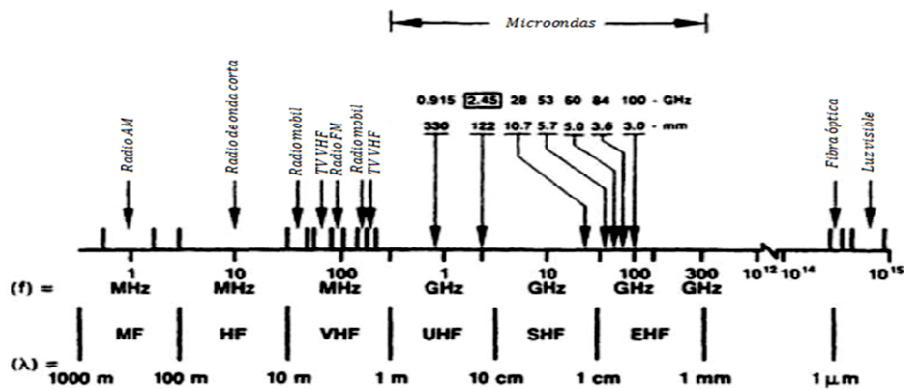
Del total se considera que el 2 % del total de la producción se destina a la industria de los lubricantes y aproximadamente 4 000 toneladas se procesan por la vía hidrometalúrgica, por lo que 129 632 toneladas necesitarán ser procesadas en hornos de tostación. Si durante el proceso se tiene una pérdida metalúrgica máxima de 1.5% en el proceso de tostación, se podrían generar 127 688 toneladas de molibdeno contenidas en óxido de grado técnico. Si se compara la cifra anterior con la estimación de la capacidad de tostación existente, se concluye que para tostar la totalidad de los concentrados de molibdeno producidos en occidente, se debió haber contado con 3 688 toneladas más de capacidad de tostación.

Por otro lado, se estima que el consumo de molibdeno de Europa Occidental, Estados Unidos y Japón en el año 2006 fue de 126 578 toneladas, de las cuales 2 578 toneladas de molibdeno debieron ser importados desde China y otros países por falta de capacidad de tostación en el mundo occidental.

De acuerdo con la información existente, la infraestructura de tostación en Rusia no podría ser aprovechada puesto que no sería rentable enviar concentrados de molibdeno a ese país, debido a las altas pérdidas metalúrgicas generadas en los hornos de tostación y algunos problemas de seguridad. Por otro lado, la capacidad de tostación en China no es sustentable en el mediano plazo, debido a que se trata de tecnología más contaminante y menos eficiente que aquella utilizada en el mundo occidental. En este contexto, debe tenerse presente que la viabilidad de tostar concentrados de molibdeno en China y exportarlos a Europa y Japón es poco factible en la actualidad, debido a las cuotas de exportación y aranceles sobre los productos de molibdeno impuestas por el gobierno chino en el segundo semestre de 2006. [6]

## 2.6 MICROONDAS

Las microondas son radiaciones electromagnéticas no ionizantes que ocupan la parte del espectro desde los 300 MHz ( $3 \times 10^8$  ciclos por segundo) a los 300 GHz ( $3 \times 10^{11}$  ciclos por segundo). Las frecuencias de las microondas incluyen tres bandas: ultra alta frecuencia (UHF por sus siglas en inglés: 300 MHz a 3 GHz), super alta frecuencia (SHF por sus siglas en inglés: 3 GHz a 30 GHz) y de extrema alta frecuencia (EHF por sus siglas en inglés: 30 GHz a 300 GHz). [12] Las frecuencias utilizadas frecuentemente para el procesamiento de materiales son las de 915 MHz, 2.45 GHz, 5.8 GHz y 24.124 GHz. La frecuencia de los 2450 MHz es la más comúnmente usada por los hornos de microondas caseros. [29] En la figura 6 podemos observar el espectro electromagnético así como las frecuencias de microondas utilizadas en el procesamiento de materiales.



**Figura 6.** Espectro electromagnético y frecuencias utilizadas para el procesamiento de materiales. [11]

Las microondas pueden ser reflejadas por un simple espejo como una hoja de metal, son refractadas en la interfase dieléctrica y pueden ser enfocadas por reflectores parabólicos o antenas de asta. La energía de microondas se deriva de energía eléctrica con una eficiencia de conversión de aproximadamente 50 % para 2450 MHz y 85 % para 915 MHz. [29]

El Comité en Procesamiento de Materiales con Microondas considera a la conversión de energía de microondas en calor, un proceso que implica la interacción entre los campos de microondas y las propiedades conductivas o dieléctricas del material. [11]

Las microondas poseen características únicas que no están disponibles en los procesos convencionales para el procesamiento de materiales. Algunas características clave de las interacciones de las microondas con los materiales son:

1. Radiación penetrante
2. Distribuciones de campos eléctricos controlables

3. Calentamiento rápido
4. Calentamiento selectivo de materiales (absorción diferencial)
5. Reacciones autolimitadas.

En la tabla 8 se resumen cada una de las características así como sus beneficios y retos

**Tabla 8.** Características, beneficios y retos de las microondas en el procesamiento de materiales. [11]

Característica	Descripción	Beneficios (sobre calentamiento convencional)	Desventajas
1. Radiación penetrante	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Los materiales se calientan internamente.</li> <li>* Gradientes de calentamiento inversos (<math>\Delta T</math>).</li> <li>* Menores temperaturas de superficie.</li> <li>* Respuesta instantánea de la temperatura al poder de las microondas.</li> <li>* Baja resistencia a las fluctuaciones de temperatura.</li> <li>* El aplicador de microondas puede estar alejado de la fuente de poder.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Calentamiento de grandes secciones de manera uniforme.</li> <li>* El <math>\Delta T</math> favorece la infiltración de vapores a la matriz.</li> <li>* Remoción de gases sin rompimiento.</li> <li>* Mejora la calidad y rendimiento del producto.</li> <li>* Síntesis de materiales y compuestos.</li> <li>* Automatización, control preciso de temperatura.</li> <li>* Rápida respuesta al nivel de energía.</li> <li>* Calentamiento en un ambiente limpio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Materiales difíciles de calentar (transparentes a las microondas).</li> <li>* Rompimiento en puntos calientes.</li> <li>* Gran <math>\Delta T</math> en materiales con baja conductividad térmica y calentamiento no uniforme.</li> <li>* Bajo control de la temperatura interna.</li> <li>* Requiere del diseño de nuevos equipos y reactores.</li> </ul>
2. Campos de distribución controlables	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Gran concentración de energía</li> <li>* Optimiza el nivel de energía contra el tiempo.</li> <li>* Las ondas milimétricas pueden ser enfocadas o desenfocadas, y ajustadas de acuerdo a las necesidades.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Calentamiento preciso de regiones seleccionadas.</li> <li>* Automatización de procesos, flexibilidad, ahorro de energía.</li> <li>* Síntesis de materiales compuestos, polvos y recubrimientos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Equipo más costoso, especializado y complejo.</li> </ul>
3. La pérdida dieléctrica se acelera por encima de la temperatura crítica.	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Calentamiento muy rápido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Procesamiento rápido (en un factor de 2-1000x).</li> <li>* Calienta materiales a más de 2000°C.</li> <li>* Se pueden calentar materiales transparentes a las microondas por encima de su temperatura crítica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Puntos calientes</li> <li>* Temperatura no uniforme</li> <li>* Control de pérdida de temperatura.</li> </ul>
4. Diferentes comportamientos de los materiales	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Calentamiento selectivo de las fases internas o de superficie, de aditivos o constituyentes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Calentamiento de materiales transparentes a las microondas por medio de aditivos.</li> <li>* Calentamiento híbrido (contenedores activos)</li> <li>* Síntesis de materiales.</li> <li>* Calentamiento selectivo de zonas.</li> <li>* Reacciones químicas controladas mediante el uso de contenedores transparentes a las microondas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Reacciones con impurezas.</li> <li>* Contaminación materiales aislantes u otras fases.</li> </ul>
5. Autolimitación	<ul style="list-style-type: none"> <li>* El calentamiento selectivo termina después de que ciertos procesos han sido completados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* El término de ciertos cambios de fase es auto regulado.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Dificultades para mantener la temperatura.</li> </ul>

### 2.6.1 COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES FRENTE A LAS MICROONDAS [11]

Cuando un campo eléctrico interactúa con un material, varios comportamientos pueden tener lugar. En materiales conductores, los electrones se mueven libremente en el material, como respuesta al campo eléctrico, generando una corriente eléctrica; sin importar si se trata de un material superconductor, el flujo de electrones puede aumentar la temperatura del material mediante un calentamiento resistivo, a pesar de esto, en conductores metálicos las microondas son ampliamente reflejadas y por lo tanto no son calentados efectivamente.

El calentamiento por microondas de un material depende en gran medida de su factor de disipación que es la proporción de pérdida dieléctrica o factor de pérdida dieléctrica de la constante del material. La constante dieléctrica es una medida de la habilidad del material para retardar la energía de microondas mientras esta pasa a través de un cuerpo. El factor de pérdida es una medida de la habilidad del material para disipar la energía, en otras palabras, el factor de pérdida representa la cantidad de energía de microondas entrante que se pierde en el material por ser disipada como calor.

En materiales absorbentes los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica o las distorsiones producidas por dipolos inducidos o permanentes pueden provocar calentamiento.

La permitividad compleja es una medida de la habilidad de un dieléctrico de absorber y preservar energía eléctrica potencial, con la permitividad real ( $\epsilon'$ ), que caracteriza la penetración de las microondas en el material, y el factor de pérdida ( $\epsilon''$ ) que indica la habilidad del material para conservar energía. El ángulo de fase ( $\delta$ ) se refiere al tiempo que tarda en polarizarse un material.

La tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) indica la habilidad del material para convertir energía absorbida en calor. Para obtener óptimos resultados en el calentamiento con microondas se requiere de la combinación de una moderada  $\epsilon'$  para permitir una adecuada penetración y una gran pérdida (máxima  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$ ). La  $\tan \delta$  es el parámetro más importante en el procesamiento de materiales con microondas.

Los materiales que pueden calentarse con energía de microondas son polarizables y poseen dipolos que se reorientan rápidamente en respuesta al cambio de la intensidad de un campo eléctrico, a pesar de esto, si estos materiales poseen una baja conductividad térmica y una pérdida dieléctrica que se incrementa dramáticamente conforme aumenta la temperatura, se pueden generar puntos calientes y pérdidas de calor.

Las interacciones entre las microondas y los materiales pueden ser representadas por tres procesos: cargas espaciales debidas a la conducción electrónica, polarización iónica asociada a vibraciones infrarrojas, y a la rotación de dipolos eléctricos.

#### **2.6.1.1 Pérdidas conductivas**

La conducción eléctrica juega un papel muy importante en el calentamiento con microondas de semiconductores. Materiales con una moderada conductividad se calientan más efectivamente que materiales altamente conductivos o aislantes; los aislantes con bajas pérdidas dieléctricas son difíciles de calentar a pesar de que la penetración de las microondas es significativa, no obstante, muchos óxidos cerámicos tienen resistividades que decrecen rápidamente con el incremento de la temperatura, ofreciendo una combinación de propiedades más eficiente para el calentamiento con microondas.

El cambio rápido en las pérdidas dieléctricas puede dar lugar a un calentamiento no uniforme y a la pérdida de calor; la conducción electrónica no varía significativamente con la frecuencia en el rango de las microondas, sin embargo, la dependencia de la conductividad con la temperatura varía en cada material dependiendo del mecanismo de transporte dominante.

A pesar de que los iones son cientos de veces más pesados que los electrones y están rodeados químicamente dentro de una red, la pérdida por conducción iónica es importante en materiales como los vidrios de silicatos; a bajas frecuencias, los iones se mueven por medio de saltos entre sitios vacantes o posiciones intersticiales dentro de la red, dando como resultado efectos de carga espacial; a altas frecuencias, las pérdidas por vibración se vuelven importantes. La conductividad iónica no varía mucho con la frecuencia de las microondas.

Debido a que la movilidad iónica es un proceso activacional, la conductividad aumenta rápidamente con la temperatura.

#### **2.6.1.2 Polarizaciones atómicas e iónicas**

Bajo el efecto de un campo eléctrico la nube de electrones en un átomo puede ser relativamente desplazada hacia el núcleo, dejando una carga negativa sin compensar en un lado del átomo, y una carga positiva en el otro extremo, estas cargas sin compensar

producen un momento dipolar y la suma de estos dipolos por unidad de volumen es conocida como polarización. De manera similar, la deformación de un ión cargado que se encuentra cercano a otros iones produce momentos dipolares en una molécula, éstas son las polarizaciones iónicas y atómicas inducidas por un campo eléctrico y a pesar de que estas polarizaciones ocurren dentro de la frecuencia de microondas, no contribuyen en gran medida al calentamiento.

Por otra parte, en principio, la polarización contribuye con  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$ , sin embargo, los mecanismos de polarización iónica y atómica son activados en las frecuencias infrarrojas y ópticas respectivamente. Bajo la acción de un campo eléctrico en el rango de frecuencias de las microondas estas polarizaciones son muy rápidas y la polarización neta observada se encuentra en fase con el campo, como resultado, la polarización y  $\epsilon''$  son cero, y por lo tanto las polarizaciones atómica e iónica no contribuyen generalmente en la absorción de microondas.

### **2.6.1.3 Materiales Dieléctricos y polarización eléctrica**

Durante la conducción eléctrica, se asume un movimiento libre de los electrones o una difusión colectiva de iones. Conforme las partículas cargadas se mueven, una corriente es inducida, esta situación es un poco diferente en materiales dieléctricos, en éstos los dipolos eléctricos tienen un papel dominante en las propiedades del material.

Los mecanismos de polarización que provocan la absorción de microondas implican la rotación y orientación de los dipolos. Existen tres maneras en que esto puede ocurrir:

- Un átomo simple puede tener la forma de una nube de electrones rodeando un núcleo siendo distorsionado por un campo eléctrico. En general, átomos con muchos electrones (alto número atómico) son fácilmente distorsionados y son considerados más polarizables
- Las moléculas con un dipolo eléctrico permanente pueden presentar el dipolo alineado en respuesta al campo eléctrico
- Las moléculas, con o sin un dipolo permanente, pueden tener las fronteras distorsionadas en respuesta al campo eléctrico.

Sin un campo eléctrico, los dipolos son orientados aleatoriamente y la polarización neta es cero, en un campo estático, los dipolos se alinean con el campo y la polarización es maximizada. Estos dipolos pueden rotar, pero esta rotación es en contra de una fuerza de

fricción, a medida que la frecuencia del campo eléctrico se eleva, la rotación de los dipolos se detiene, y la polarización neta en el material ya no se encuentra en fase con el campo eléctrico. En este caso, la polarización contribuye a  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$ .

#### **2.6.1.4 Factores despolarizadores**

En un material dieléctrico, mientras la muestra es polarizada bajo la acción de un campo eléctrico, comienzan a aparecer cargas superficiales en la frontera de la muestra; estas cargas superficiales producen un campo de despolarización contrario al campo aplicado, el campo neto dentro de la muestra es reducido, mientras que el campo fuera de la muestra se mantiene constante, por lo que se tiene que tomar en cuenta el factor de despolarización, cuando este factor es muy grande, el campo eléctrico dentro de la muestra puede ser reducido a cero, entonces la muestra se encontrará blindada a la acción de las microondas, para evitar que esto suceda, las cargas superficiales deben ser reducidas.

#### **2.6.1.5 Pérdidas de calor**

Un calentamiento estable con microondas depende de la velocidad de absorción de las microondas y de la habilidad de la muestra para disipar el calor resultante, esto es, si la dependencia de la absorción con la temperatura es menor que la dependencia de la disipación de calor con la temperatura en la superficie de la muestra, se observará un calentamiento estable. El rápido aumento del factor de pérdida dieléctrica con la temperatura es uno de los mayores responsables de la pérdida de calor y del calentamiento no uniforme. A pesar de que el calentamiento con microondas frecuentemente es promovido como un medio que proporciona calentamiento uniforme, el calentamiento no uniforme es una realidad en muchos materiales, aun a velocidades normales de calentamiento.

Se ha hecho una gran variedad de estudios para determinar bajo qué condiciones se lleva a cabo la pérdida de calor; se determinó que algunas muestras de caucho por encima de un nivel de potencia se volvían inestables, y la temperatura se elevaba incontrolablemente, mientras que por debajo de este nivel de potencia, la temperatura permanecía estable. Estos estudios enfatizan la importancia del tamaño de la muestra, geometría, densidad relativa y composición.



En la figura 6 se resumen los distintos tipos de comportamientos de los materiales frente a las microondas.



**Figura 6.** Tipos de comportamiento frente a las microondas [12]

### 2.6.2 UTILIZACIÓN DE LAS MICROONDAS EN LA METALURGIA EXTRACTIVA [12]

Se ha demostrado que la energía de microondas tiene un potencial considerable para la fundición de metales ferrosos y no ferrosos y también para todo el espectro de la producción de metales, procesos de fundición, sinterización y secado de materiales, también se ha considerado la aplicación de microondas para la reducción de óxidos metálicos. Algunos investigadores han considerado la aplicación de microondas para la extracción de oro. Durante sus investigaciones discutieron la posibilidad de usar microondas en la extracción de oro como pretratamiento y durante las técnicas de procesamiento convencional, consideraron el efecto de las microondas en diferentes formas mineralógicas del oro y se encontró que las microondas tienen un mayor potencial en los concentrados refractarios de oro.

Otros investigadores consideraron la reducción por medio de microondas, de concentrados pre oxidados de ilmenita. Determinaron que el proceso de reducción en un horno de microondas arroja resultados similares a los de un horno convencional, pero la reducción total puede ser lograda en un tiempo mucho menor (con horno de microondas 8 min a 750 W; con horno convencional 8 hrs a 800 °C).

Desde 1967 se aplicó la energía de microondas para calentar óxidos metálicos de grado reactivo y sulfuros. Las microondas de 2450 MHz fueron aplicadas al calentamiento de 10 a 200 g de muestra de polvo por experimento (en la tabla 9 se muestran algunos de los resultados) Se llegó a la conclusión de que los compuestos de colores oscuros se calientan rápidamente a altas temperaturas (1000 °C) y

las tasas de calentamiento de compuestos de colores oscuros eran mucho más altas que las de los compuestos de colores claros.

**Tabla 9.** Calentamiento por microondas de algunos óxidos y sulfuros

Compuesto	Tiempo de calentamiento (min)	Temperatura máxima (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	1900
CuS	5	600
CaO	40	200
CuO	4	800
MoS <sub>2</sub>	0.1	900
MoO <sub>3</sub>	46	750

Posteriormente 1975 en 1988 se reportó el comportamiento al calentamiento por microondas de diversos óxidos metálicos. Los resultados se compararon con datos publicados y se clasificaron basándose en la tasa de calentamiento en hiperactivo, activo, difícil de calentar e inactivo. En la tabla 10 se muestra algunos de estos resultados.

**Tabla 10.** Algunos resultados obtenidos para el calentamiento de microondas de compuestos inorgánicos

Clasificación de material	Material	Velocidad de calentamiento (°C/s)	Temperatura máxima (°C)
Hiperactivos	UO <sub>2</sub>	200	1100
	<b>MoS<sub>2</sub></b>	<b>150</b>	<b>900</b>
	FeS <sub>2</sub>	20	500
Activos	CuO	200	800
	FeS	135	800
	CuS	120	600
Difíciles de calentar	<b>MoO<sub>3</sub></b>	<b>15</b>	<b>750</b>
	ZnO	25	1100
	MgO	33	1300
Inactivos	CaO	5	200
	CaCO <sub>3</sub>	5	130
	SiO <sub>2</sub>	2-5	70

Estos estudios demostraron que la energía de microondas puede ser efectiva en el calentamiento de minerales y compuestos inorgánicos.

### 2.6.3 UTILIZACIÓN DE LAS MICROONDAS PARA LA TOSTACIÓN DE LA MOLIBDENITA [23]

La energía de microondas se usa en procesos convencionales para la recuperación de Mo y Re de sus sulfuros, en lugar de fuentes de calentamiento convencional.

Cuando los sulfuros de renio y molibdeno se encuentran dentro de la ganga, las microondas calientan los sulfuros a la temperatura de tostación con aire u oxígeno, para producir óxidos de renio y molibdeno y dióxido de azufre. Debido a que las microondas son selectivas para los sulfuros no es necesario calentar toda la masa del mineral hasta la temperatura de tostación.

Los óxidos de renio y molibdeno formados, son recuperados por lixiviación con amoníaco o sosa caústica y después tratados por un proceso conocido para precipitar el molibdeno y los compuestos de renio.

Alternativamente los sulfuros de molibdeno y renio pueden ser clorados a cloruros de molibdeno y renio, los cuales son volátiles por calentamiento selectivo de los minerales en presencia de cloro. Nuevamente debido a que sólo los sulfuros de renio y molibdeno son calentados selectivamente, la masa completa de la ganga no debe ser calentada. La reacción de cloración requiere una temperatura de al menos 600 °C la cual es alcanzada fácilmente con las microondas.

Durante la tostación de un concentrado de molibdeno, la molibdenita puede ser llevada a la temperatura de tostación mediante el uso de microondas, lo que elimina la necesidad de combustible y que permite una tostación más controlada y en la que la cantidad total de gases producidos es menor, debido a que las microondas pasan a través del trióxido de molibdeno transparente, mientras éste es formado y se calienta el  $\text{MoS}_2$ , aunado al hecho de que las capas de óxido no inhiben la reacción, se puede lograr un tostamiento más completo en menos tiempo. La diferencia térmica entre el  $\text{MoS}_2$  calentado y el  $\text{MoO}_3$  no calentado, es suficiente para destruir las capas de óxido formadas.

Como los sulfuros de molibdeno y renio son calentados internamente por las microondas, no es necesario moler el mineral tan finamente como para que las partículas sean liberadas, es suficiente con que una superficie sea expuesta para que la conversión pueda llevarse a cabo.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

- Comparar dos métodos de tostación de la molibdenita (Horno de resistencia eléctrica y horno de microondas).

#### **3.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Determinar el comportamiento del  $\text{MoS}_2$  ante las microondas
- Determinar las mejores condiciones tiempo-temperatura-flujo de aire para la tostación en horno eléctrico
- Determinar las mejores condiciones para la tostación en horno de microondas
- Determinar la composición química y de compuestos de los productos de tostación para ambos métodos
- Determinar el porcentaje de pérdida de masa de los productos de tostación para ambos métodos.

### **4. HIPÓTESIS**

La tostación del concentrado de molibdenita mediante horno de microondas se logrará en un tiempo significativamente menor y la pureza de los productos será mayor en comparación con la tostación en horno de resistencia eléctrica.

## **5. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **5.1 MEDICIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA**

#### **5.1.1 Toma de muestras**

Para esta prueba se utilizó un partidador Jones en el cual se hizo pasar una muestra de aproximadamente  $\frac{1}{2}$  kg de concentrado de molibdenita, se tomó una mitad y se volvió a pasar por el partidador y de este se volvió a tomar la mitad y se pesó la muestra obtenida con una balanza marca Ohaus modelo Scout Pro de 2000 g. Para el análisis granulométrico se utilizó una muestra de 98.2 g.

#### **5.1.2 Desarrollo**

Para realizar la prueba se utilizaron las mallas con números 60, 100, 120, 140, 200, 250 y 325. Éstas se colocaron en un Ro-Tap. Este se dejó funcionando durante media hora. Posteriormente se pesó la cantidad de muestra contenida en cada una de las mallas así como en el pan.

### **5.2 TOSTACIONES EN HORNO DE MICROONDAS**

#### **5.2.1 Toma de muestras**

Se utilizó un concentrado de molibdenita proveniente de la unidad minera La Caridad ubicada en el estado de Sonora. Los experimentos fueron realizados en un reactor de cuarzo de aproximadamente 20 cm de largo y un diámetro variable de 3 a 4 cm.

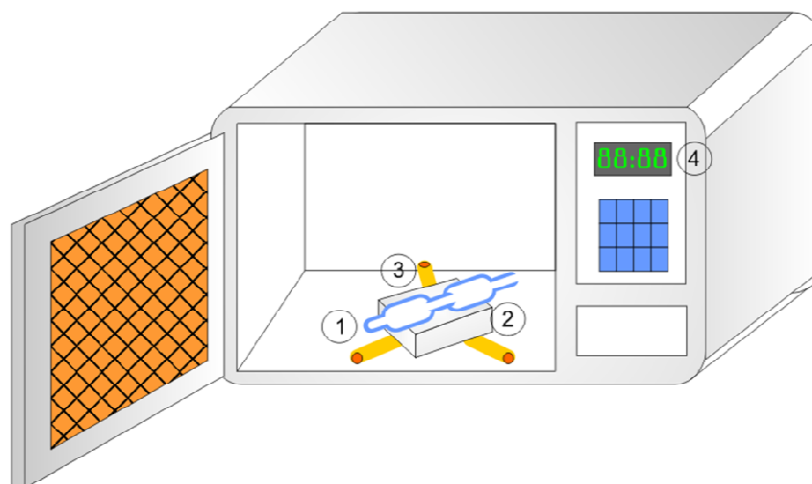
Para cada una de las tostaciones se pesó aproximadamente 1 g de concentrado en una balanza marca Ohaus modelo Scout Pro de 2000 g directamente en el reactor que se introduciría en el horno.

#### **5.2.2 Tostación**

Las tostaciones se realizaron en un microondas comercial marca Sharp modelo R-4A46 con una potencia de salida de 900 W y una frecuencia de 2450 MHz.

Se realizaron tostaciones en tres diferentes condiciones, variando los intervalos de tiempo en que el reactor era introducido al horno para la tostación del concentrado. Una vez que las muestras fueron pesadas dentro del reactor éste se introduce dentro del horno al cual le fue

adaptada una protección de sílice, y se realizaron tostaciones de acuerdo a las condiciones de la tabla 11. En la figura 7 se muestra una representación del sistema.



1. Tubo de cuarzo; 2. Protección de sílice; 3. Dispositivo para giro; 4. Cronómetro del microondas.

**Figura 7.** Representación del sistema para la tostación en horno de microondas

**Tabla 11.** Condiciones utilizadas para las tostaciones en el horno de microondas

#	Condiciones			
	Potencia (MHz)	Cantidad (g)	Tiempo Total (min)	Pasos (min)
M1	2450	1	21	5+4+4+4+4
M2	2450	1	26	5+3+3+3+3+3+3
M3	2450	1	21	5+2+2+2+2+2+2+2

Para cada una de las condiciones se realizaron 3 pruebas.

El tiempo de tostación se fijó utilizando el cronómetro del horno de microondas, este era encendido y se esperaba a que transcurriera el tiempo elegido. El reactor era retirado para que los gases escaparan ayudados por una campana de extracción, y posteriormente se enfriaba, una vez frío se colocaba nuevamente dentro del horno y el procedimiento era repetido de acuerdo a las condiciones de la tabla 11. Ejemplo: Para la muestra M1 se seguía el procedimiento anterior dejándola inicialmente en el horno durante 5 minutos; este procedimiento se repitió cinco veces más, pero dejando la muestra en el horno durante cuatro minutos durante cada paso.

### 5.2.3 Pérdida de masa

Para determinar la pérdida de masa que sufrió la muestra durante la tostación, se pesó el reactor utilizado antes de introducir la muestra, posteriormente el reactor fue pesado junto con la muestra antes y después de realizar la tostación. A la masa del reactor y la muestra, obtenida al finalizar la tostación, se le resta la masa del reactor sin muestra. Posteriormente se realiza la siguiente operación:

$$\% \text{ pérdida de masa} = \frac{\text{Masa final de la muestra} \times 100}{\text{Masa inicial de la muestra}}$$

## 5.3 TOSTACIÓN EN HORNO ELÉCTRICO

### 5.3.1 Toma de muestras

Durante estos experimentos se utilizaron reactores de vidrio Pyrez de aproximadamente 40 cm de largo y diámetro variable de 3 a 4 cm.

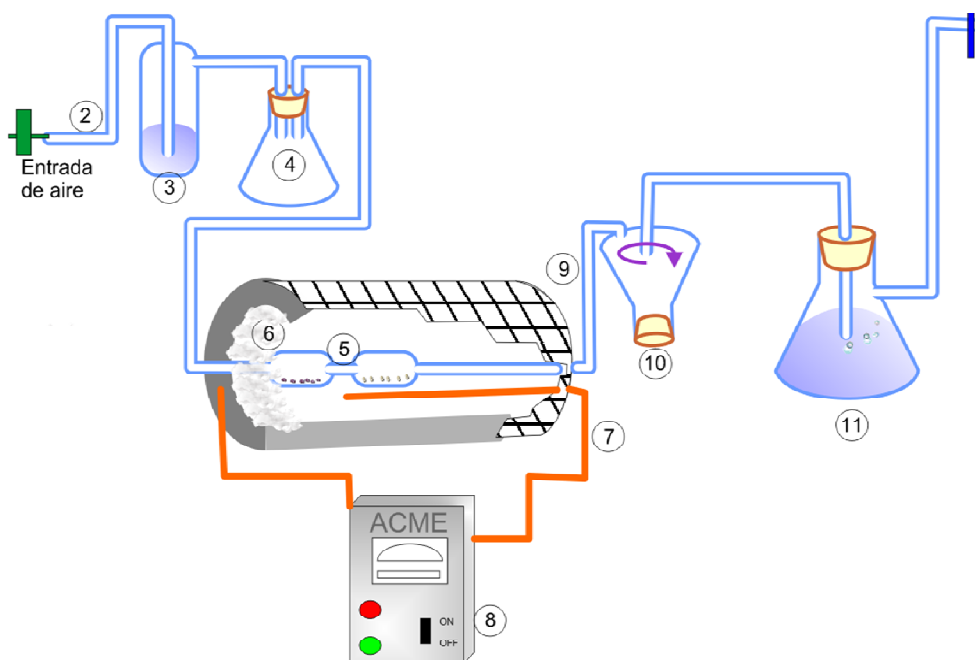
Para cada una de las tostaciones se pesaron aproximadamente 5 g de concentrado en una balanza marca Ohaus modelo Scout Pro de 2000 g directamente en el reactor que se introduciría en el horno.

### 5.3.2 Tostación

Las tostaciones se realizaron en un horno eléctrico de resistencia construido en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM, con una potencia real de 1.079 kW y una resistencia de 11.01  $\Omega$ .

Se realizaron tostaciones en siete diferentes condiciones, variando el tiempo, temperatura y flujo de aire. Una vez que las muestras fueron pesadas dentro del reactor, éste era introducido dentro del horno y se conectaban las mangueras de entrada y salida de gases.

Se conectó el horno a la corriente eléctrica y fue ajustada la temperatura requerida, cuando el horno alcanzaba dicha temperatura el flujo de aire era ajustado y el tiempo era contabilizado a partir de ese momento. En la figura 8 se muestra una representación del sistema.



1. Entrada de aire; 2. Manguera de látex; 3. Purgador; 4. Matraz de 250 ml; 5. Tubo de vidrio Pyrex; 6. Aislante térmico; 7. Termopar tipo k; 8. Controlador del horno; 9. Horno eléctrico de resistencia marca acme; 10. Ciclón de 250 ml; 11. Matraz de 1 L.

**Figura 8.** Representación del sistema para la tostación en horno de resistencia eléctrica

**Tabla 12.** Condiciones utilizadas para las tostaciones en el horno de microondas

#	Condiciones		
	T (K)	t (min)	Flujo (l/min)
1	823	45	5
2	823	45	10
3	823	45	15
4	873	30	5
5	873	45	5
6	873	60	5
7	923	45	5

Una vez que transcurrió el tiempo, las mangueras se desconectaban, se apagó el horno y el reactor era retirado para permitir su enfriamiento. Posteriormente las muestras eran pesadas y la muestra retirada del reactor. El procedimiento se repitió para cada una de las condiciones descritas en la tabla 12.



### **5.3.3 Pérdida de masa**

El procedimiento es el mismo al descrito para la tostación en horno de microondas en el tema 4.2.3

## **5.4 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X-POLVOS**

### **5.4.1 Toma de muestras**

Posterior a la realización de las tostaciones, las muestras fueron molidas en un mortero de porcelana, cada muestra fue dividida a la mitad y fueron colocadas en frascos goteros de 10 ml, se marcaron y uno de estos fue enviado al laboratorio de análisis de difracción de Rayos X-Polvos de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

### **5.4.2 Análisis**

Para la obtención de difractogramas de rayos X de polvos, se empleó un difractómetro de rayos X de polvos Marca Siemens, perteneciente a la USAI. Las muestras molidas previamente en el mortero eran colocadas en cilindros especiales para su lectura en el difractómetro. Las muestras eran colocadas dentro del equipo y se ajustaban las condiciones de acuerdo al tipo de muestra, que para este caso fueron 30 min y 90°.

## **5.5 ANÁLISIS ELEMENTAL CON ICP-OAS**

### **5.5.1 Toma de muestras**

Los frascos con las muestras obtenidas de cada una de las tostaciones que fueron divididas como se explico en el punto 4.4.1, fueron enviadas al laboratorio de Análisis Químicos del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM.

### **5.5.2 Análisis**

Para la obtención de los análisis químicos, se pesó aproximadamente un gramo de cada una de las muestras, éstas fueron digeridas con agua regia; para favorecer la disolución, las muestras fueron calentadas y posteriormente se añadía más ácido. Una vez disueltas, eran colocadas en

matraces, se aforaba a 100 ml con agua destilada y eran colocadas en frascos de plástico marcados para su identificación.

Para la realización del análisis químico por ICP-OAS se utilizó un espectrómetro de emisión atómica marca Perkin Elmer Instruments modelo Optima 4300 DV. Los datos de cada una de las muestras fueron introducidos en la computadora del equipo, así como los elementos a analizar, se leyeron las soluciones estándar y posteriormente fueron introducidas las muestras.

## 6. RESULTADOS

### 2.7 MEDICIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

A continuación en la tabla 13 se muestran los resultados de medición de tamaño de partícula

**Tabla 13.** Medición de tamaño de partícula

Malla	Peso (g)	% Acumulado	% Acumulado (+)	% Acumulado (-)
60 (246 $\mu\text{m}$ )	0	0	0	100
100 (147 $\mu\text{m}$ )	2.5	2.55	2.55	97.45
120 (125 $\mu\text{m}$ )	3.1	3.16	5.71	94.29
140 (105 $\mu\text{m}$ )	8.8	8.96	14.67	85.33
200 (74 $\mu\text{m}$ )	16.5	16.80	31.47	68.53
250 (61 $\mu\text{m}$ )	11.4	11.60	43.07	56.93
325 (43 $\mu\text{m}$ )	11.2	11.41	54.48	45.52
Pan	44.7	45.52	100	0
<b>TOTAL</b>	<b>98.2</b>	<b>100</b>		

Se encontró que casi el 70 % de la muestra se encuentra entre la malla 200 y el pan considerando que casi el 50 % se encuentra en el pan.

### 6.2 PÉRDIDA DE MASA

A continuación en la tabla 14 se muestran los resultados promedio de pérdida de masa obtenidos durante las tostaciones en horno eléctrico en los que se varió la temperatura.

**Tabla 14.** Pérdida de masa en las muestras donde se varió la temperatura en el horno eléctrico.

#	Condiciones			Pérdida de masa (%)
	T (K)	t (min)	Flujo (l/min)	
1	823	45	5	9.940
5	873	45	5	8.785
7	923	45	5	9.590

En la tabla 15 se presentan los resultados promedio de pérdida de masa obtenidos durante las tostaciones en horno eléctrico en los que se varió el flujo de aire.

**Tabla 15.** Pérdida de masa promedio en las muestras donde se varió el flujo de aire en el horno eléctrico.

#	Condiciones			Pérdida de masa (%)
	T (K)	t (min)	Flujo (l/min)	
1	823	45	5	9.940
2	873	45	10	9.590
3	923	45	15	14.559

En la tabla 16 se presentan los resultados promedio de pérdida de masa obtenidos durante las tostaciones en horno eléctrico en los que se varió el tiempo.

**Tabla 16.** Pérdida de masa promedio en las muestras donde se varió el tiempo en el horno eléctrico.

#	Condiciones			Pérdida de masa (%)
	T (K)	t (min)	Flujo (l/min)	
4	873	30	5	7.708
5	873	45	5	8.785
6	873	60	5	10.642

En la tabla 17 se presentan los resultados promedio de pérdida de masa obtenidos durante las tostaciones en el horno de microondas.

**Tabla 17.** Pérdida de masa en las muestras tostadas en el horno de microondas.

#	Condiciones				Pérdida de masa (%)
	Potencia (MHz)	Cantidad (g)	Tiempo		
M1	873	30	21	5+4+4+4+4+4	9.090
M2	873	45	26	5+3+3+3+3+3+3+3	19.770
M3	873	60	21	5+2+2+2+2+2+2+2+2	20.860

### 6.3 ANÁLISIS QUÍMICOS

A continuación en la tabla 18 se indican los resultados obtenidos del análisis químico para las muestras en donde se varió la temperatura en el horno eléctrico así como la muestra de concentrado de molibdenita original

**Tabla 18.** Resultados del análisis químico en las muestras donde se varió la temperatura en el horno eléctrico y en la muestra original.

Elemento	Muestra			
	Original	823 K	873 K	923 K
	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Mo	51.33	75.49	76.39	80.15
S	36.5	0.07	0.08	0.06
Cu	2.16	0.49	0.55	0.31
Fe	1.63	1.62	1.90	1.96
Ca	0.41	1.54	0.36	0.85
Al	1.33	1.25	1.20	1.30
Pb	0.04	0.03	0.05	0.03
Re	0.048	0.022	0.021	0.024

En la tabla 19 se observan los resultados obtenidos del análisis químico para las muestras en donde se varió el flujo de aire en el horno eléctrico así como la muestra de concentrado de molibdenita original.

**Tabla 19.** Resultados del análisis químico en las muestras donde se varió el flujo de aire en el horno eléctrico y en la muestra original.

Elemento	Muestra			
	Original	5 l/min	10 l/min	15 l/min
	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Mo	51.33	75.49	78.16	71.52
S	36.5	0.06	0.05	0.04
Cu	2.16	0.49	0.73	0.48
Fe	1.63	1.62	1.89	1.71
Ca	0.41	1.54	0.49	0.56
Al	1.33	1.25	1.09	1.20
Pb	0.04	0.03	0.04	0.03
Re	0.048	0.022	0.024	0.023

En la tabla 20 se identifican los resultados obtenidos del análisis químico para las muestras en donde se varió el tiempo en el horno eléctrico así como la muestra de concentrado de molibdenita original

**Tabla 20.** Resultados del análisis químico en las muestras donde se varió el tiempo en el horno eléctrico y en la muestra original.

Elemento	Muestra			
	Original	4	5	6
	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Mo	51.33	77.99	76.39	80.66
S	36.5	0.08	0.07	0.07
Cu	2.16	0.48	0.55	0.50
Fe	1.63	2.50	1.90	1.48
Ca	0.41	0.76	0.36	0.61
Al	1.33	1.33	1.20	1.24
Pb	0.04	0.05	0.05	0.04
Re	0.048	0.025	0.021	0.020

En la tabla 21 se presentan los resultados obtenidos del análisis químico para las muestras tostadas en el horno de microondas así como la muestra de concentrado de molibdenita original.

**Tabla 21.** Resultados del análisis químico en las pruebas al final de la tostación en el horno de microondas y en la muestra original.

Elemento	Muestra			
	Original	M1	M2	M3
	% en masa	% en masa	% en masa	% en masa
Mo	51.33	72.95	73.14	76.34
S	36.5	0.03	0.04	0.03
Cu	2.16	0.23	0.21	0.22
Fe	1.63	1.96	1.90	1.92
Ca	0.41	0.88	0.78	0.82
Al	1.33	1.26	1.24	1.20
Pb	0.04	0.03	0.04	0.03
Re	0.048	0.020	0.022	0.023

## 6.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X – POLVOS

A continuación en las figuras 9 a 11 se observan los difractogramas obtenidos para las muestras en donde se varió la temperatura en el horno eléctrico.

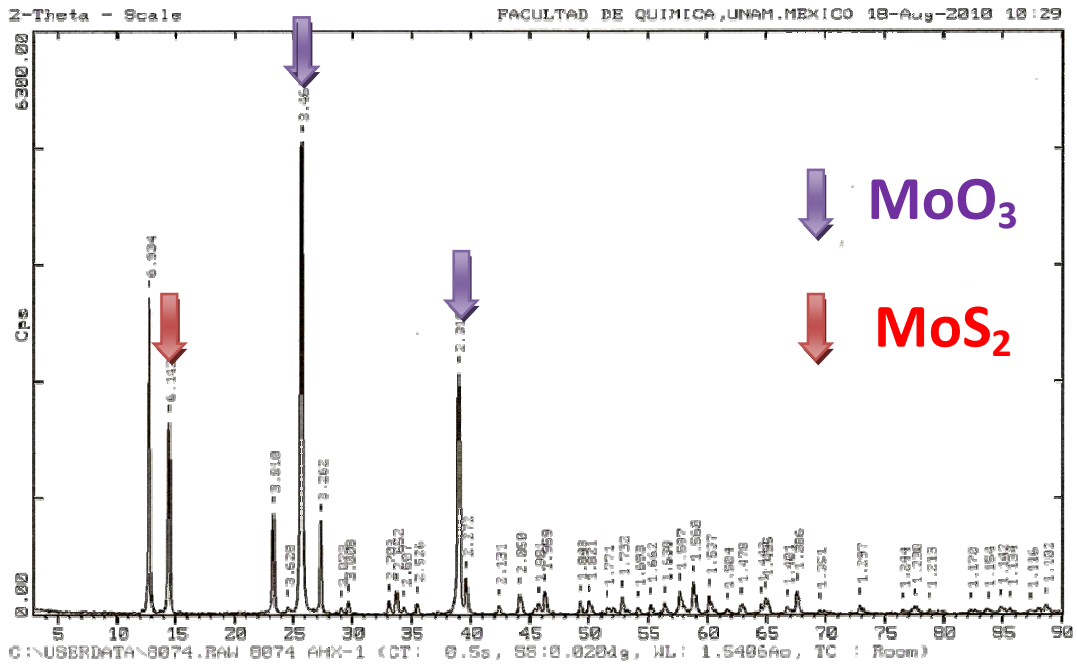


Figura 9. Difractograma de la muestra tostada a 823 K

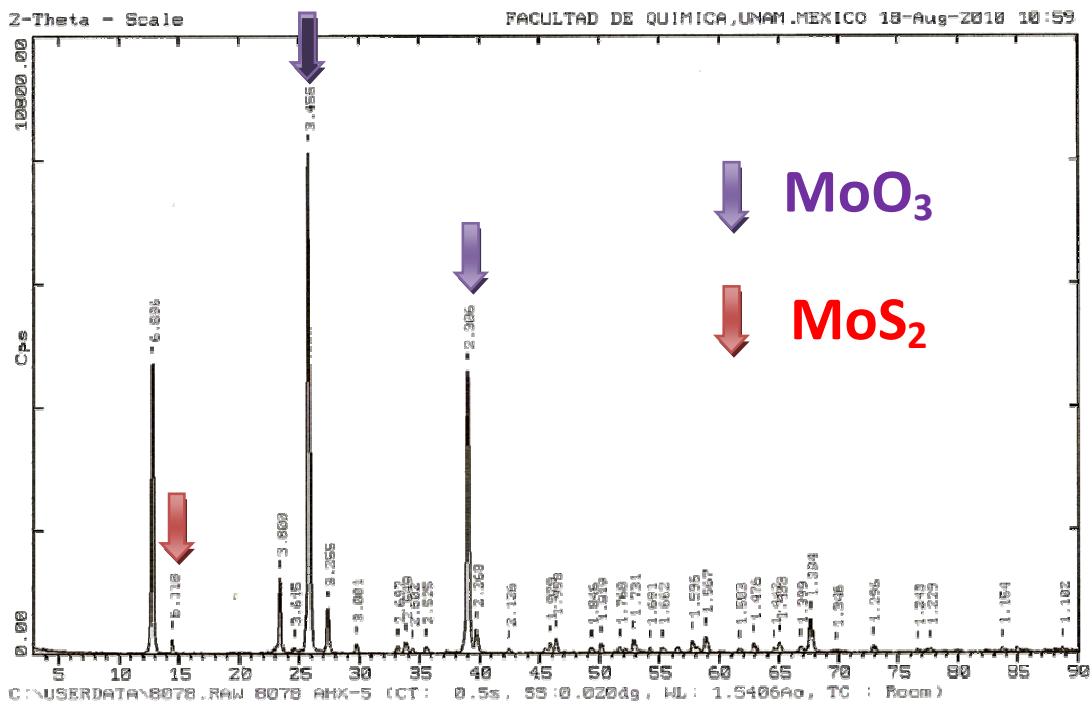


Figura 10. Difractograma de la muestra tostada a 873 K

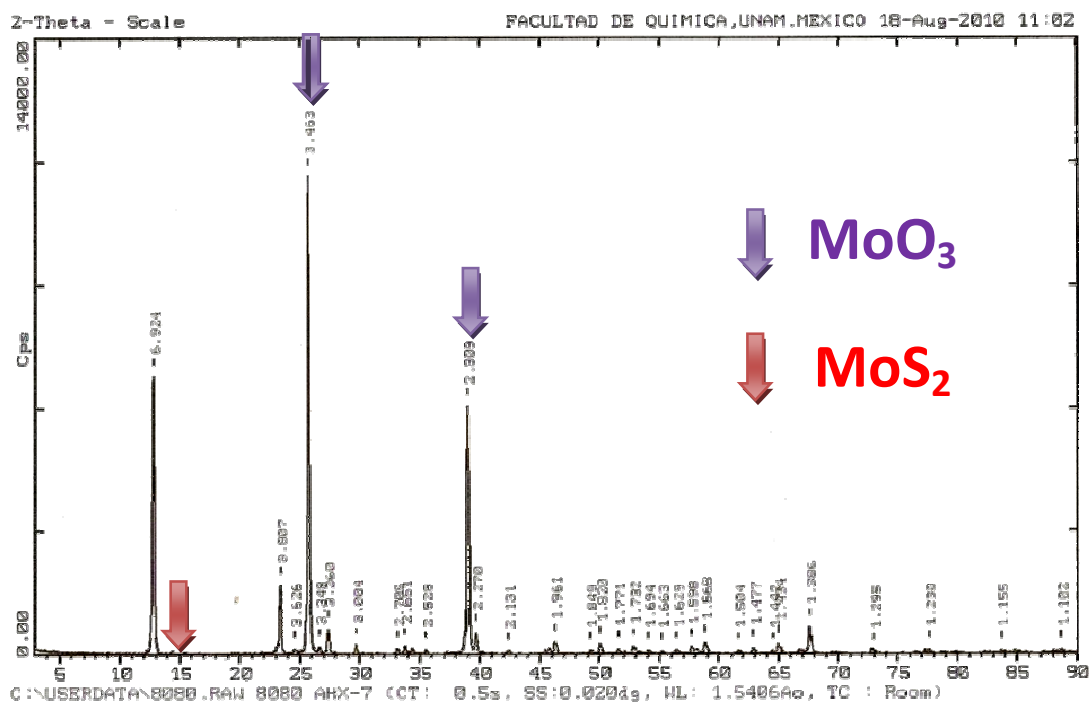


Figura 11. Difractograma de la muestra tostada a 923 K

En las figuras 12 a 14 se exponen los difractogramas obtenidos para las muestras en donde se varió el flujo de aire en el horno eléctrico.

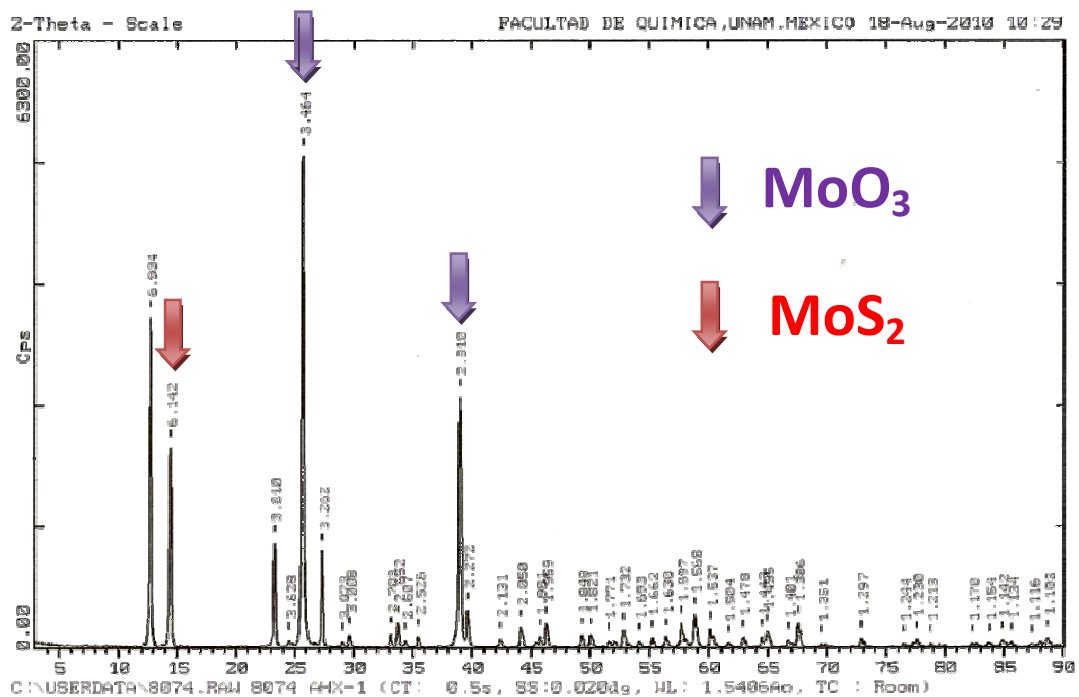


Figura 12. Difractograma de la muestra tostada con un flujo de aire de 5 l/min



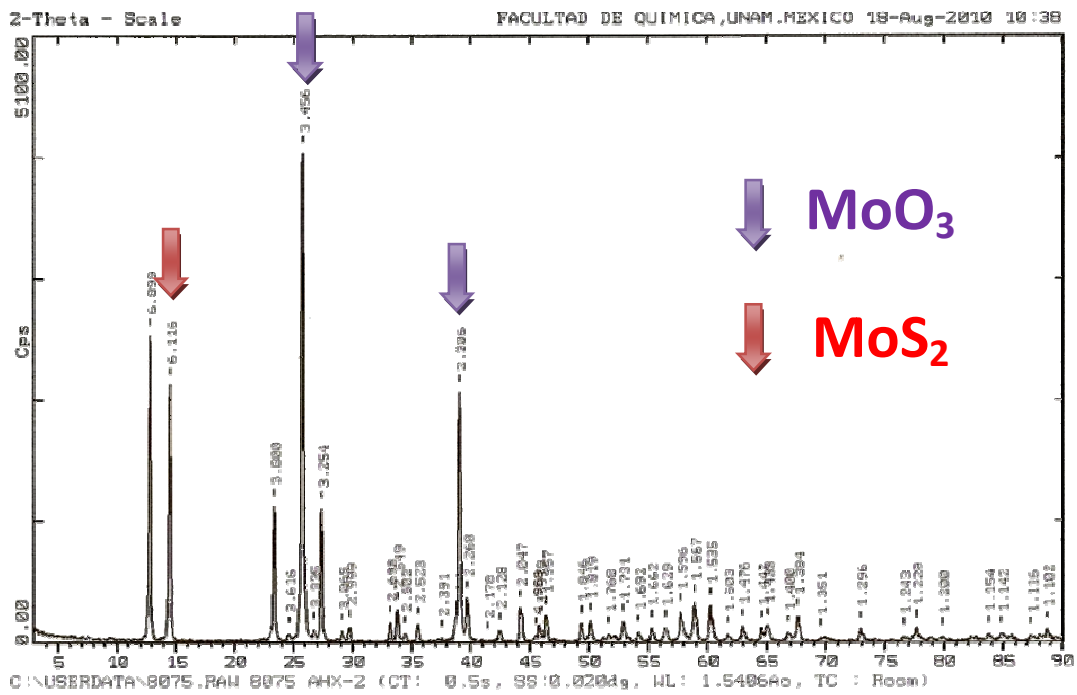


Figura 13. Difractograma de la muestra tostada con un flujo de aire de 10 l/min

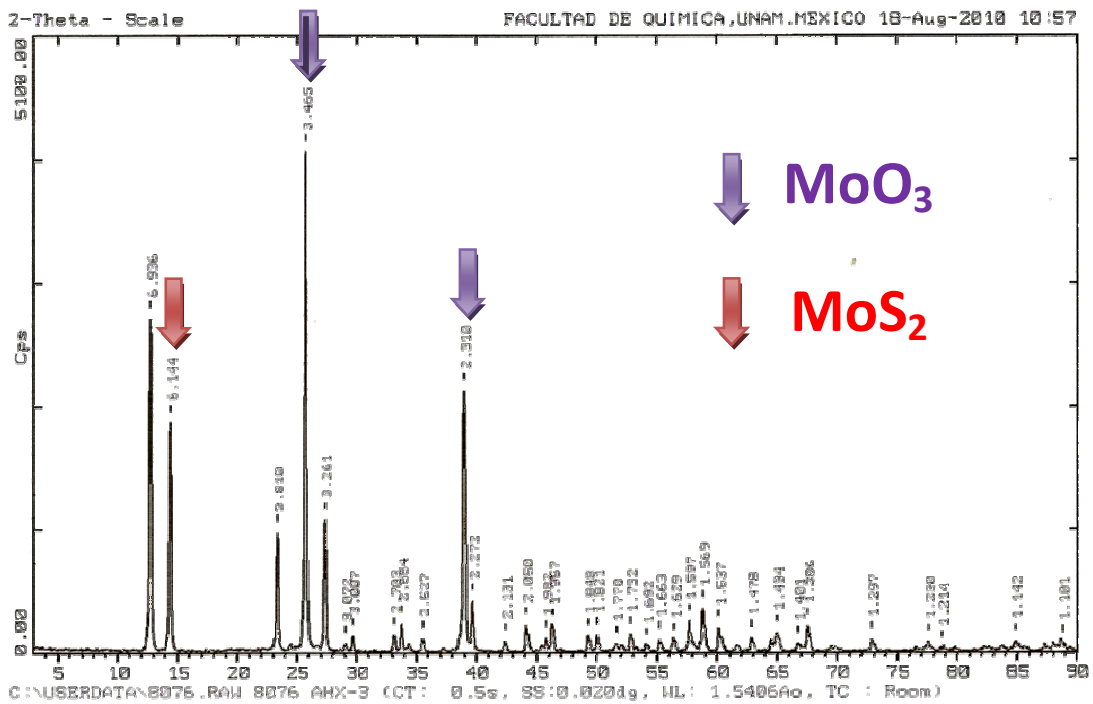


Figura 14. Difractograma de la muestra tostada con un flujo de aire de 15 l/min

En las figuras 15 a 17 se presentan los difractogramas obtenidos para las muestras en donde se varió el tiempo en el horno eléctrico.

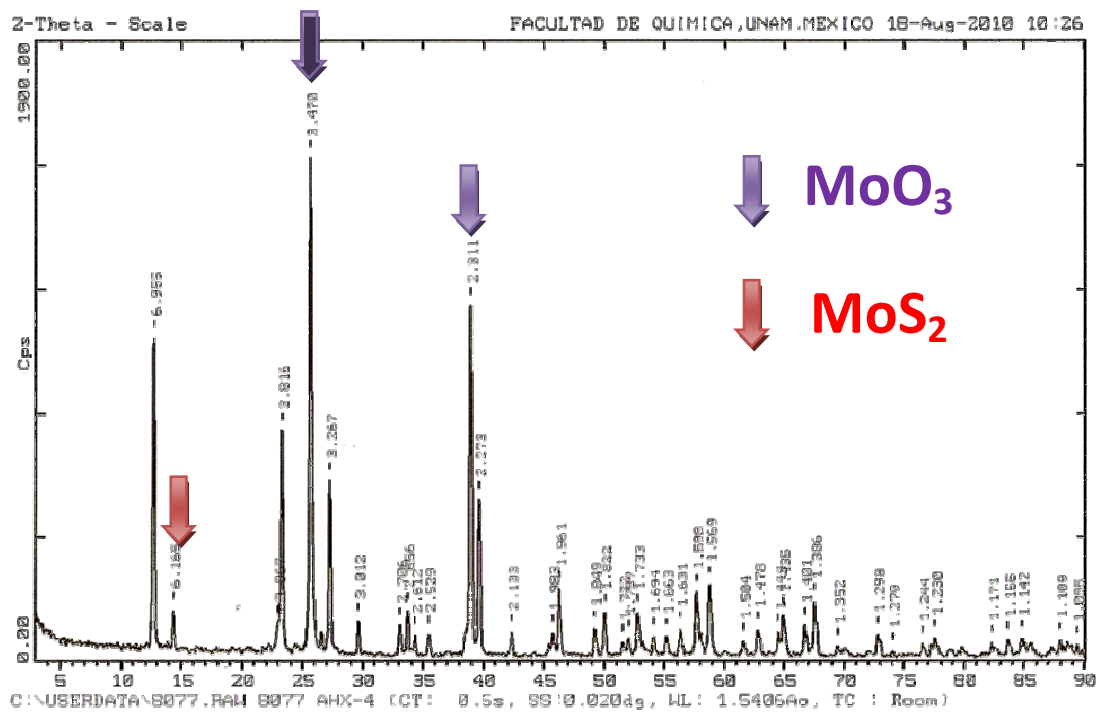


Figura 15. Difractograma de la muestra tostada a un tiempo de 30 minutos

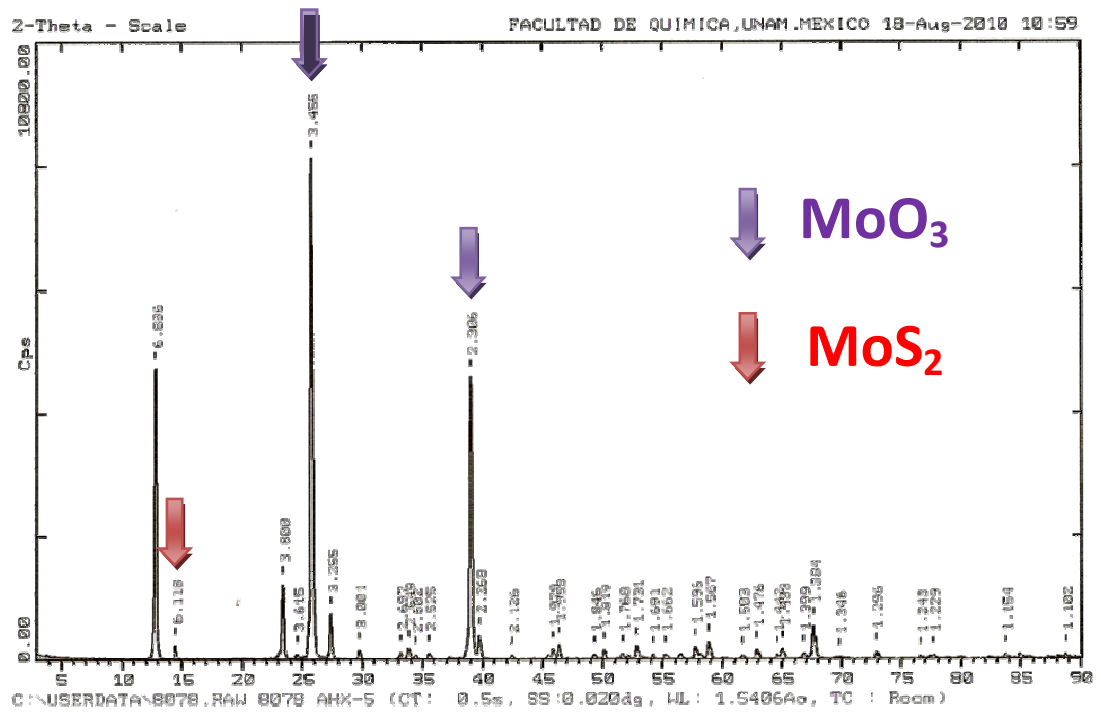


Figura 16. Difractograma de la muestra tostada a un tiempo de 45 minutos

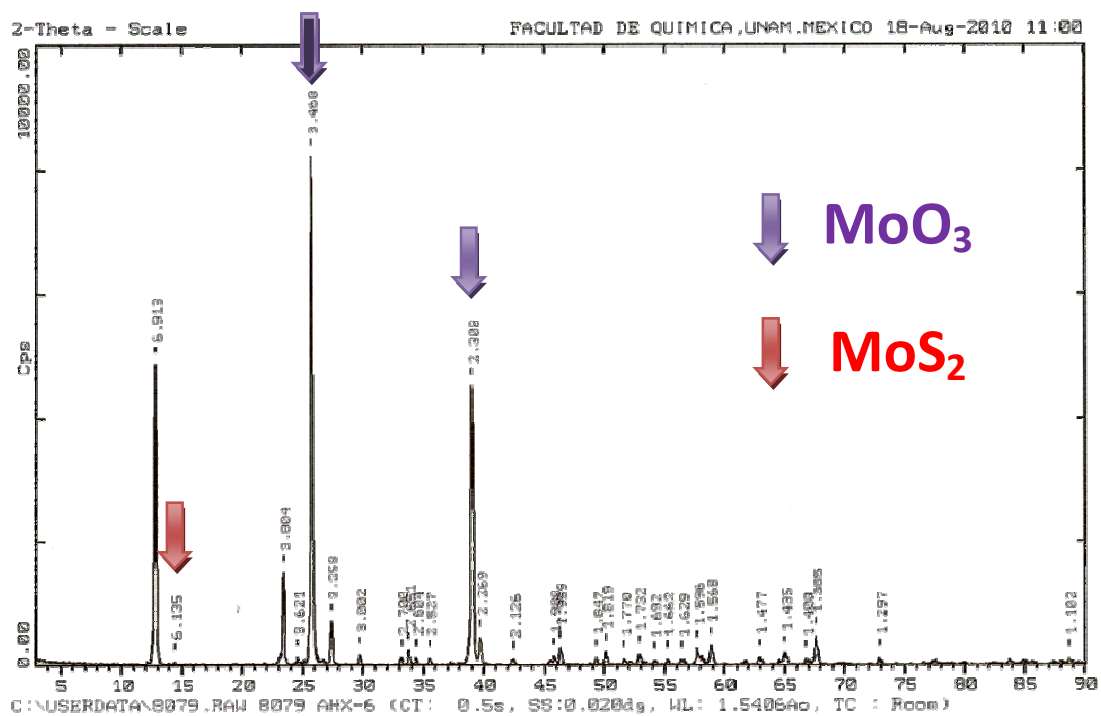


Figura 17. Difractograma de la muestra tostada a un tiempo de 60 minutos

En las figuras 18 a 20 se observan los difractogramas obtenidos para las muestras tostadas en horno de microondas.

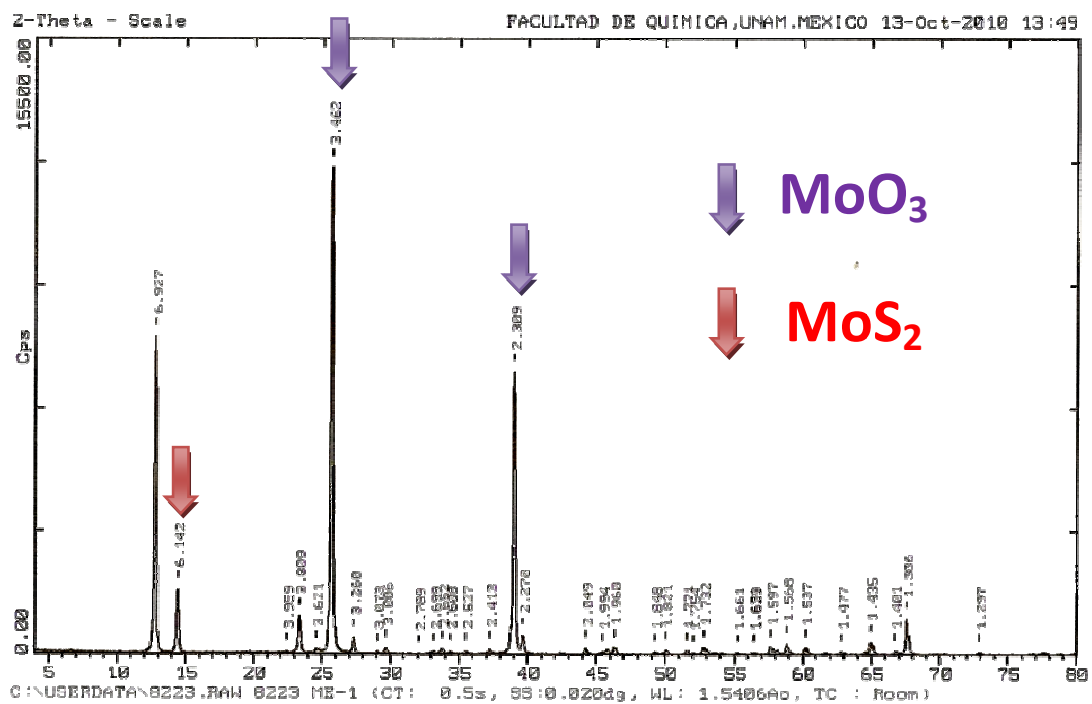


Figura 18. Difractograma de la muestra tostada con pasos de 4 minutos.

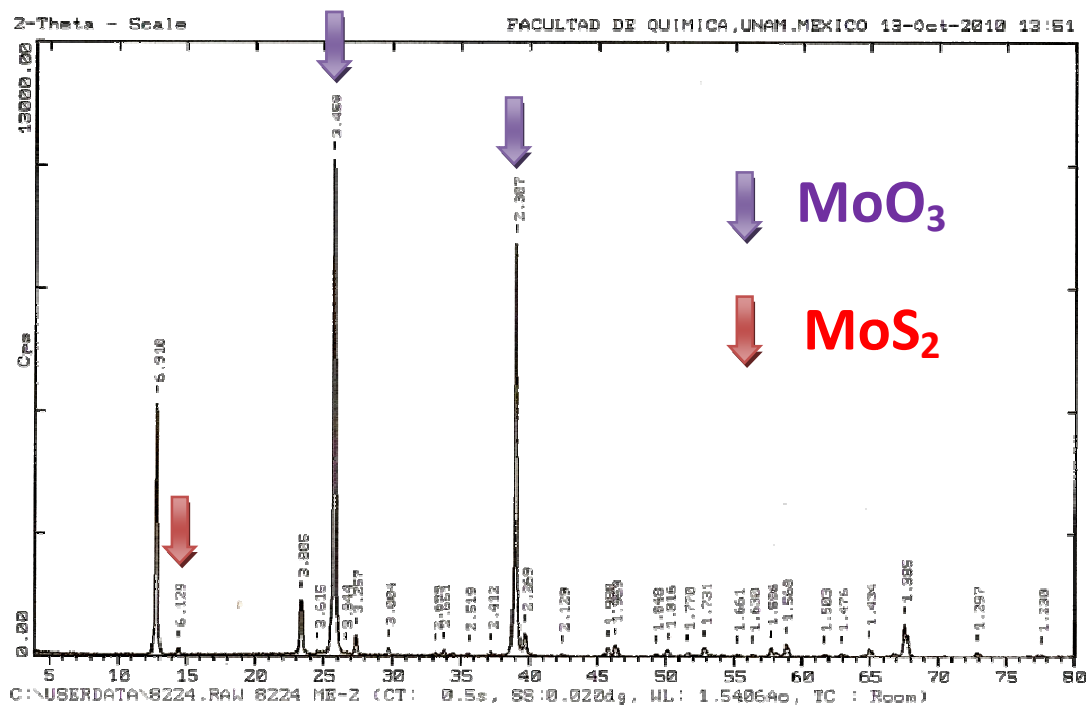


Figura 19. Difractograma de la muestra tostada con pasos de 3 minutos.

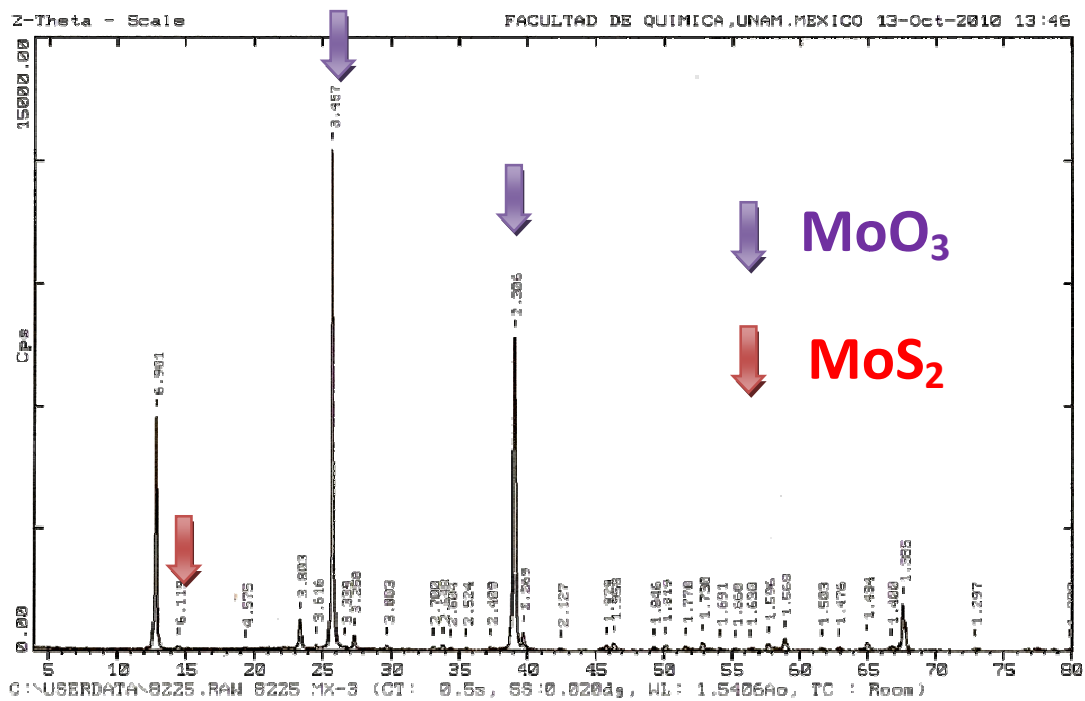
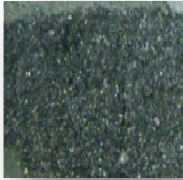
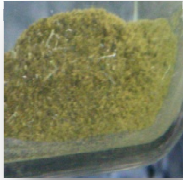




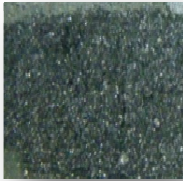



Figura 20. Difractograma de la muestra tostada con pasos de 2 minutos.

### 6.5 CAMBIO DE COLOR

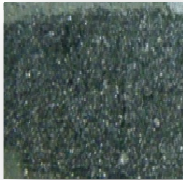



En las fotografías 1 a 4 se aprecian los colores de las muestras tostadas en el horno eléctrico variando la temperatura así como la muestra de concentrado de molibdenita sin tostar.

Fotografía 1	Fotografía 2	Fotografía 3	Fotografía 4
Original	823 K	873 K	923 K
			





En las fotografías 5 a 7 se observan los colores de las muestras tostadas en el horno eléctrico variando el flujo de aire así como la muestra de concentrado de molibdenita sin tostar.

Fotografía 1	Fotografía 5	Fotografía 6	Fotografía 7
Original	5 l/min	10 l/min	15 l/min
			

En las fotografías 8 a 10 se presentan los colores de las muestras tostadas en el horno eléctrico variando el tiempo así como la muestra de concentrado de molibdenita sin tostar.

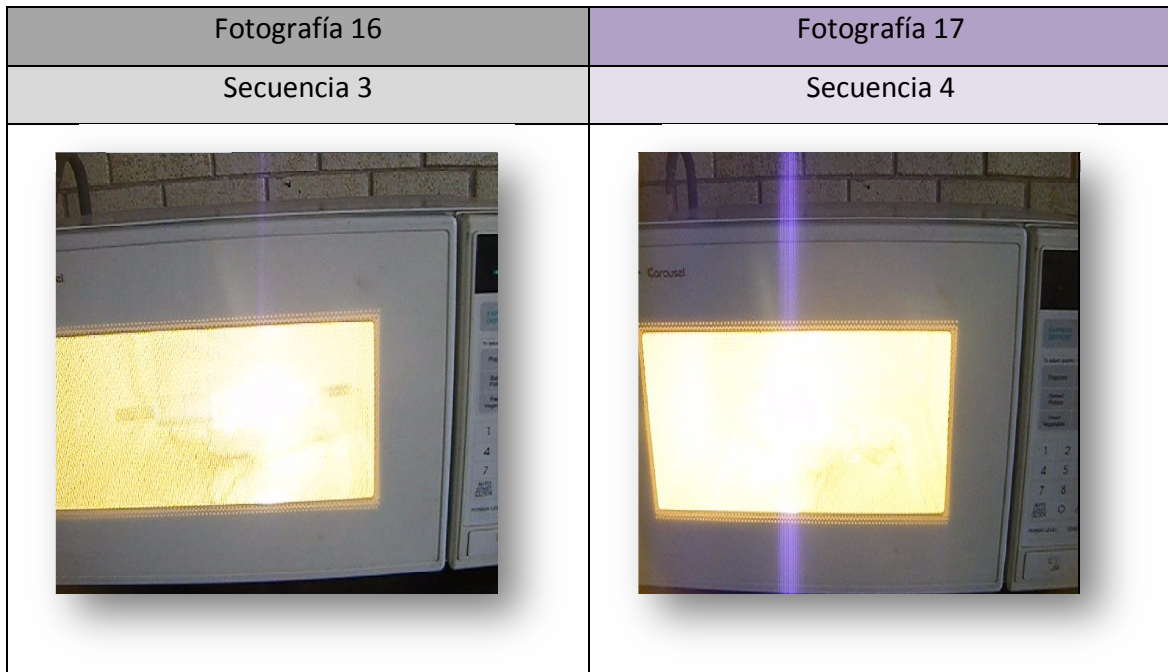
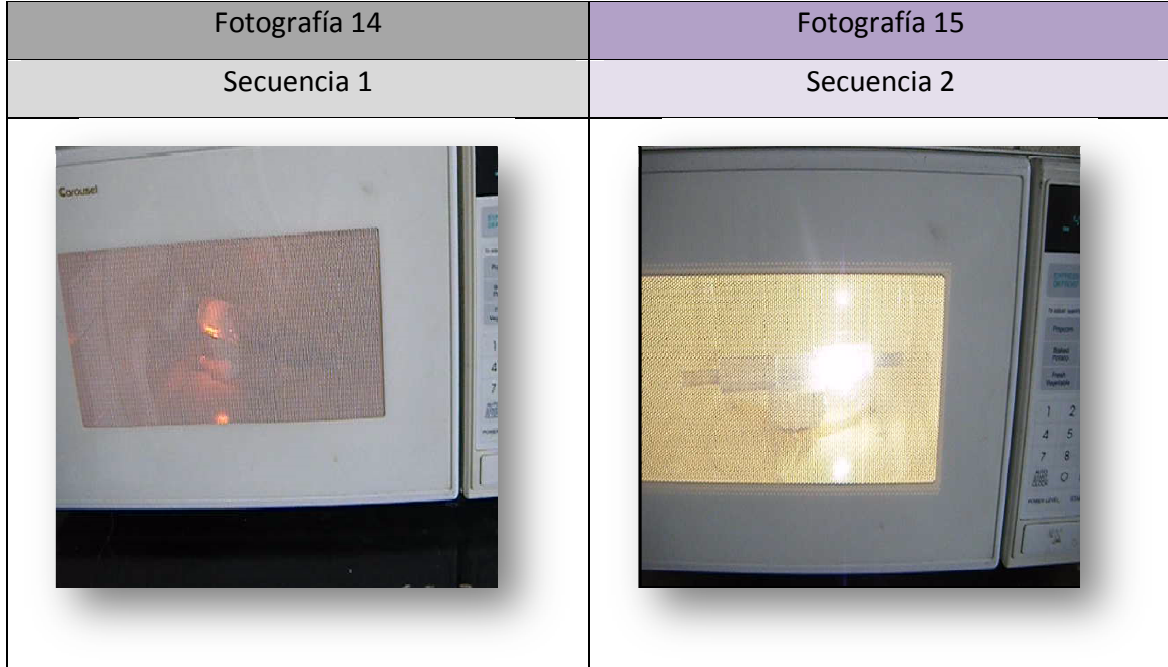
Fotografía 1	Fotografía 8	Fotografía 9	Fotografía 10
Original	30 min	45 min	60 min
			

En las fotografías 11 a 13 se aprecian los colores de las muestras tostadas en el horno de microondas así como la muestra de concentrado de molibdenita sin tostar

Fotografía 1	Fotografía 11	Fotografía 12	Fotografía 13
Original	M1	M2	M3
			

## 6.6 OBSERVACIONES IMPORTANTES

En las fotografías 14 a 17 se muestra lo ocurrido en forma repetitiva y rápidamente durante las tostaciones en horno de microondas en orden cronológico.



## 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la tabla 13 se pueden observar los resultados obtenidos de la medición del tamaño de partícula del concentrado de molibdenita, encontrando que el 70 % de la muestra se encontraba entre la malla 200 y el pan con un 50 % de muestra en el pan. Cabe destacar que el tamaño de partícula es un factor muy importante durante el procesamiento de materiales con microondas, pues al llegar a tener una gran gama de tamaños de partícula, es posible que el comportamiento de las microondas pueda variar dependiendo del tamaño de cada partícula, generando un calentamiento no uniforme.

En las tablas 14-17 podemos encontrar los porcentajes de pérdida de masa para cada uno de los experimentos. Se puede observar que la mayoría de los resultados se situaron entre el 9 y 10 % de pérdida de masa con algunas excepciones. Uno de los resultados que más llama la atención es el obtenido durante la tostación en horno eléctrico variando el flujo de aire a 15 l/min, pues se obtuvo un 14.559 % de pérdida de masa, valor superior a los obtenidos para los experimentos a 5 y 10 l/min donde la pérdida de masa fue de 9.940 y 9.590 % respectivamente. Una de las primeras explicaciones podría ser que en la muestra tostada con un flujo de aire de 15 l/min se está formando una mayor cantidad de  $\text{MoO}_2$ , pues la reacción de formación de este óxido presenta una pérdida de masa del 20.1 %, aunque este hecho no es congruente con las condiciones en las que se llevó a cabo este experimento, pues hay una gran cantidad de oxígeno en exceso y se esperaría que toda la muestra se transformara a  $\text{MoO}_3$ . Al observar las figuras que corresponden a los difractogramas obtenidos para las muestras tostadas variando el flujo de aire, es posible observar que la transformación de la molibdenita no fue completa, pues se presentan un gran número de conteos en el ángulo de 14.4 grados que corresponde a la molibdenita. En los tres difractogramas se observan conteos similares en el ángulo que corresponde a la molibdenita, así como en los picos correspondientes al  $\text{MoO}_3$ , por lo que se llegó a la conclusión de que la mayor pérdida de masa obtenida en la muestra tostada a 15 l/min se debió al arrastre de muestra ocasionada por el mayor flujo de aire y no a la naturaleza de la transformación; así también, de los difractogramas se observa que la variación del flujo de aire en exceso, no influye directamente en la transformación de la molibdenita posiblemente debido a que esta reacción puede llevarse a cabo a concentraciones muy bajas de oxígeno y al tener un flujo de aire en exceso, éste en lugar de favorecer la reacción, provoca un efecto de enfriamiento de la muestra al entrar a temperatura ambiente dentro del reactor, y es por esto que no se presenta una transformación completa. La transformación incompleta durante los experimentos en que se varió el



flujo de aire, también se puede observar en las fotografías 5-7, siendo más evidente esto en la fotografía 7, donde se aprecia un color grisáceo con algunos puntos negros que son molibdenita sin tostar. Las fotografías 5 y 6 presentan un color amarillo que mantuvieron sólo un corto periodo de tiempo, pues después de algunos minutos éstas adquirieron el color grisáceo que se observa en la fotografía 7; este cambio de color se debe a la presencia de especies sulfuradas volátiles que provocan que la muestra se vea amarilla, pero al escapar a la atmósfera, las muestras adquieren el color grisáceo.

En la tabla 16 que corresponde a la pérdida de masa de las muestras que fueron tostadas en horno eléctrico, variando el tiempo de permanencia (30, 45 y 60 minutos), se puede observar que la muestra tostada durante 30 minutos es la que presenta la menor pérdida de masa y que la muestra tostada durante 60 minutos, es la que presenta la mayor pérdida de masa, esto se debe a que a un mayor tiempo de residencia se espera una mayor transformación, esta idea se puede confirmar al analizar las figuras 15, 16 y 17 que corresponden a los difractogramas de las muestras tostadas a 30, 45 y 60 minutos respectivamente, pues el conteo en el ángulo de los 14.4 grados va disminuyendo conforme se aumentó el tiempo de tostación, también es posible observar que la transformación de la molibdenita fue casi completa en las tres muestras, pero especialmente en las tostadas a 45 y 60 minutos en donde el número de conteos en el ángulo de los 14.4 grados es casi cero. Para la muestra tostada durante 30 minutos se obtuvo un porcentaje de pérdida de masa del 7.708 % que es congruente, pues como se observó en los difractogramas, todavía existía una cantidad considerable de molibdenita y es por esto que el porcentaje de pérdida de masa es menor que el teórico para la transformación completa; la misma explicación es aplicable para el caso de la muestra tostada durante 45 minutos donde se obtuvo un porcentaje de pérdida de masa del 8.785 %. En cambio para la muestra tostada durante 60 minutos se obtuvo un porcentaje de pérdida de masa del 10.642 % que es muy similar al teórico de la transformación completa que es de 10.04 %, esto se puede explicar con la figura 17, donde se observa en el difractograma que la molibdenita ha sido transformada casi por completo. Al observar las fotografías 8-10 que corresponden a las mismas muestras tostadas variando el tiempo de residencia podemos apreciar, como la muestra tostada a 30 minutos es de un color grisáceo con algunos puntos negros (fotografía 8) indicando una transformación incompleta, la muestra tostada a 45 minutos (fotografía 9) presenta, además del color grisáceo y los puntos negros como en el caso anterior, la formación de algunos cristales de color blanco brillante en algunas zonas

de la muestra, estos cristales son formaciones de  $\text{MoO}_3$ ; por último en la fotografía 10 de la muestra tostada a una hora, podemos observar que la formación de cristales se dio prácticamente en toda la muestra que estuvo expuesta al flujo de aire. Estas observaciones coinciden con las evidencias obtenidas anteriormente para la pérdida de masa y el análisis de difracción de rayos x, por lo que se refuerza la idea de que a mayor tiempo de residencia se tendrá un mayor porcentaje de transformación.

En la tabla 14 que corresponde a los porcentajes de pérdida de masa de las muestras que fueron tostadas en el horno eléctrico variando la temperatura (823, 873 y 923 K), podemos ver claramente la influencia de este parámetro sobre la transformación de la molibdenita, pues se obtuvieron porcentajes de pérdida de masa similares al teórico para la transformación completa de la molibdenita; para la muestra tostada a 823 K la pérdida de masa fue del 9.940%, y para la muestra tostada a 923 K fue de 9.590 %. A pesar de que los porcentajes de pérdida de masa fueron similares para las tres muestras, al observar las figuras 9, 10 y 11, que corresponden a los difractogramas de las muestras tostadas a 823, 873 y 923 K respectivamente, es claro al aumentar la temperatura, el número de conteos en el ángulo característico de la molibdenita disminuyen, desapareciendo incluso para la temperatura de 923 K. Al observar las fotografías 2, 3 y 4 que corresponden respectivamente, a las muestras tostadas a 823, 875 y 923 K, se percibe que hubo presencia de pequeños cristales en las tres muestras correspondientes a formaciones de  $\text{MoO}_3$ .

Con respecto a las tostaciones en hornos eléctricos o convencionales se debe tener un cuidado especial con el control de la temperatura pues llevar a cabo las tostaciones a una muy elevada temperatura puede provocar problemas de sinterizado debido a la presencia de molibdatos que funden a temperaturas como es el caso del molibdato de cobre que comienza a fundir a temperaturas cercanas a los 973 K, aunque por otro lado, también se obtuvieron mejores porcentajes de transformación, como sucedió para el caso de las muestras tostadas a 923 K donde fue difícil despegarlas del reactor, por lo que se encontró que es mejor trabajar a 873 K en donde los porcentajes de transformación fueron similares a los obtenidos a 923 K pero sin presentar problemas de sinterizado.

Los porcentajes de pérdida de masa de las muestras M1, M2 y M3, que fueron las muestras tostadas en horno de microondas, indican que hubo una transformación completa de la molibdenita pues se obtuvieron porcentajes similares y superiores a los de la reacción completa, 9.090 % para M1, 19.770 % para M2 y 20.860 % para M3. El mayor porcentaje de pérdida de masa obtenido en las muestras M1 y M2 se debe a que la reacción, al llevarse a cabo a altas temperaturas, está formando especies volátiles como es el caso de los óxidos de renio, así como otras especies como molibdatos y sulfatos.

La idea de la transformación completa viene a comprobarse al observar las figuras 17, 18 y 19 que corresponden a los difractogramas de las muestras M1, M2 y M3 respectivamente. En éstas se observa que la molibdenita sólo se encuentra de manera significativa en la muestra M1, pues hay un número razonable de conteos en el ángulo de 14.4 grados, a diferencia de las muestras M2 Y M3, donde los conteos en este ángulo casi han desaparecido. A pesar de que en las tres muestras el tiempo de residencia fue similar, el que en la muestra M1 todavía se encuentre la presencia de molibdenita se debe a la forma en que fue llevado a cabo el experimento, pues al introducir el reactor por un mayor periodo de tiempo en cada paso y al tener disponible sólo el oxígeno que se encuentra dentro de la cámara del horno de microondas, la reacción se lleva a cabo con falta de oxígeno lo que provoca que no se pueda continuar con la reacción de formación del  $\text{MoO}_3$ . A diferencia de lo que ocurre con esta muestra, durante la realización de los otros experimentos, el tener tiempos de residencia más cortos y un mayor número de repeticiones, permitía que la cámara del microondas se llenara nuevamente con aire limpio, y liberar los gases producidos durante la tostación, al ocurrir esto, cuando se introducía nuevamente el reactor, la reacción de formación del  $\text{MoO}_3$  continuaba. Al observar las fotografías para cada una de las muestras tostadas en horno de microondas, se percibe que una de las grandes diferencias entre las tostaciones realizadas con horno de microondas y las realizadas en horno de resistencia eléctrica, fue la naturaleza de los productos de tostación, pues como se puede ver en las fotografías 11, 12 y 13 pertenecientes a las muestras M1, M2 y M3 respectivamente, los productos de tostación de los experimentos realizados en horno de microondas siempre fueron cristales de color blanco brillante, sin la presencia de polvos, como es en el caso de las tostaciones realizadas en horno de resistencia eléctrica.

Estas diferencias en la morfología de las muestras, dependen del horno en que se lleva a cabo la tostación, se deben a que durante la tostación en horno de microondas la transformación es casi completamente a  $\text{MoO}_3$ , a diferencia de las tostaciones en horno de resistencia eléctrica donde una buena parte de la molibdenita es transformada a  $\text{MoO}_2$ .

Durante las tostaciones realizadas en el horno de microondas se observaron algunos fenómenos que llamaron la atención, como es que se necesita un tiempo de aparente activación del mineral, pues la reacción no comenzaba, sino hasta que la muestra era calentada durante aproximadamente cinco minutos; después de este tiempo la reacción comenzaba inmediatamente aun cuando la muestra era enfriada hasta la temperatura ambiente. Otro de los fenómenos que llamó la atención, es que durante las tostaciones ocurría dentro del reactor, la formación de arcos eléctricos que iban de la muestra a las paredes del reactor y que a veces eran continuos y otras veces intermitentes. La explicación que se encontró es que debido a que la molibdenita es calentada muy rápidamente por las microondas, pues es clasificado como un material hiperactivo, ésta alcanza temperaturas superiores a los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a la cual el diagrama de fases indica que a ciertas condiciones de presiones parciales de  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$  es posible la formación de Mo. Estas condiciones pueden ser encontradas en la parte inferior de la muestra, zona en donde el oxígeno no está presente. De acuerdo a la literatura el Mo es la única especie capaz de producir ese efecto, pues posiblemente el metal formado no tiene una forma regular, por lo que concentrará la electricidad estática generada y emitirá arcos eléctricos.

En las fotografías 14-17 se puede observar en secuencia la formación de uno de estos arcos eléctricos durante un experimento de tostación de molibdenita. En la fotografía 14 se observa un enrojecimiento de la muestra en una sección del reactor, posteriormente se observa en la fotografía 15 la iluminación de esta sección del reactor debido al comienzo de la formación del arco, en la figura 16 no es posible observarlo claramente debido a la cantidad de luz que fue generada, pero en este tiempo el arco eléctrico recorría el tubo de extremo a extremo y finalmente en la fotografía 17 se puede apreciar la parte final de este fenómeno, que culminaba con la iluminación total de la cavidad del horno.

En las tablas 18, 19, 20 y 21 podemos observar los resultados del análisis químico elemental realizado a todas las muestras mediante la ICP-OAS. En éstos es de especial importancia el porcentaje en masa de cobre obtenido, pues es uno de los elementos más restringidos por la industria, especialmente en el caso de las siderúrgicas. Se observa cómo el porcentaje de cobre para las tostaciones en horno de resistencia eléctrica, se encuentra entre 0.31 y 0.73 % siendo este último un valor muy elevado, pues el máximo permitido es de 0.5 %; a diferencia de esto los porcentajes en masa de cobre para las muestras tostadas en horno de microondas son de solo 0.21, 0.22 y 0.23 para la muestra M1, M2 Y M3 respectivamente. Esto significa una disminución de al menos un 50 % que en el caso de procedimientos convencionales, esta diferencia puede ser atribuida a que al trabajar a una temperatura superior, es posible una mayor transformación de las especies de Cu en molibdatos, al fundir bajas temperaturas son llevadas a la base del reactor y debido a las diferencias en la morfología de éstas, es posible separar los cristales de  $\text{MoO}_3$ , pues los cristales se desprenden fácilmente mientras que estas especies se adhieren a la superficie del reactor.

Para el caso de los otros elementos que son de importancia, los análisis arrojaron que en todos ellos tanto para la tostación en horno de resistencia como en horno de microondas, son similares, y se encuentran dentro de los rangos aceptados.

A partir de los experimentos realizados en los dos tipos de hornos se determinó que la velocidad de transformación durante la tostación en horno de microondas es mucho más rápida, que durante la tostación en horno de resistencia eléctrica, pues de los difractogramas de las muestras tostadas en este último tipo de horno se necesitaron de 45 a 60 minutos, de 600 a 650 °C y un flujo de aire de 5 l/min para observar una transformación similar a la obtenida con solo de 20 a 26 minutos, teniendo en cuenta que en el horno de microondas no se cuenta con más oxígeno que el presente en la cámara del microondas. Este aumento esperado de la velocidad de transformación tiene diferentes explicaciones, la primera es que durante las tostaciones en hornos convencionales uno de los factores limitantes es el transporte de oxígeno hacia el interior de las partículas, en cambio cuando esta se lleva a cabo en un horno de microondas el calentamiento del mineral comienza en el interior de las partículas por lo que al ser elevada la temperatura de ambiente a aproximadamente 1000-1200 °C en

un tiempo no mayor a un minuto después del periodo de activación se provocan grietas que permiten el paso de oxígeno hacia el interior de las partículas.

Con respecto al calentamiento extremadamente rápido del mineral se debe a una combinación favorable de las propiedades dieléctricas del mineral, a pesar de que no se han llevado a cabo estudios para la medición de estas propiedades, por el comportamiento observado se puede concluir que la energía de microondas absorbida por las microondas es considerable y que esta es conservada y transformada en calor. Esto nos indica que la molibdenita posee un gran factor de pérdida dieléctrica y una gran tangente de pérdida. Por otro lado, el  $\text{MoO}_3$  posee un factor de pérdida dieléctrica y una tangente de pérdida mucho menor que las de la molibdenita y esto pudimos observarlo pues al ser transformada la molibdenita completamente el reactor se enfriaba rápidamente debido a que la energía de microondas ya no es transformada en calor al estar presente el  $\text{MoO}_3$ .

## 8. CONCLUSIONES

- Un exceso en la cantidad de oxígeno introducido al sistema durante la tostación de la molibdenita en horno de resistencia eléctrica no tiene un efecto significativo en su transformación.
- La transformación de la molibdenita en un horno de resistencia eléctrica se completa a temperaturas superiores a los 873 K y un tiempo superior a los 45 minutos
- La tostación completa de molibdenita en un horno de microondas se logra en aproximadamente 20 minutos a una frecuencia de MHz y una potencia de 900 W
- La formación de arcos eléctricos durante la tostación de molibdenita en horno de microondas se debe a la formación de pequeñas cantidades de Mo.
- La tostación en horno de microondas fue superior en los aspectos de tiempo y naturaleza de los productos de tostación, con respecto a los obtenidos en el horno de resistencia eléctrica.
- Las propiedades dieléctricas de la molibdenita son

## 9. RECOMENDACIONES

Se debe trabajar en el diseño de un horno especial para el procesamiento de materiales pues en el caso de este proyecto al utilizar un horno de microondas convencional, que está diseñado para el calentamiento de alimentos, se tuvieron una gran cantidad de inconvenientes, uno de ellos es que la base rotatoria del horno no está diseñada para soportar las altas temperaturas alcanzadas por el material, por lo que se tuvo que diseñar una protección sílice que ayudara a aislar el reactor.

Otro problema fue la falta de oxigenación de la muestra, pues la reacción se llevaba a cabo solamente con el oxígeno contenido en el horno de microondas, lo que llevó a que se tuviera que realizar cada experimento en múltiples pasos. Por lo anterior se recomienda la adaptación de un sistema que permita la oxigenación continua del material y que cuente con las medidas de seguridad necesarias, pues este fue un factor limitante debido a que si no se realiza correctamente, las microondas pueden escapar del horno con consecuencias para la salud. Otro de los problemas fue encontrar un reactor que soportara las altas temperaturas generadas, este problema se resolvió parcialmente usando un reactor de cuarzo ya que éste sufrió fracturas después de algunos experimentos debido al choque térmico generado por el calentamiento muy rápido de la molibdenita y al enfriamiento provocado por la generación de  $\text{MoO}_3$ , que al ser transparente a las microondas, al momento de generarse comienza a enfriarse rápidamente.

A pesar de que un entendimiento empírico sobre el procesamiento con microondas es importante en un inicio, se requiere hacer un análisis fundamental para poder llevar este proceso a una escala mayor, pues es necesario conocer las propiedades que pueden llevar a afectar el proceso como es el cambio en las propiedades dieléctricas con la temperatura.



## 10. REFERENCIAS, BIBLIOGRAFÍA Y MESOGRAFÍA

- [1] SNMPE, *El molibdeno*, Informe quincenal de la SNMPE, Perú, Febrero de 2009.
- [2] C.K. Gupta, *Extractive Metallurgy of Molybdenum*, CRC press, Estados Unidos de América 1992.
- [3] IMOA, *Molybdenum Properties* URL:  
[http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum\\_properties.html](http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum_properties.html), visitada el 29 de septiembre del 2009.
- [4] IMOA, *Molybdenum Chemistry and Uses*, URL:  
[http://www.imoa.info/moly\\_uses/moly\\_chemistry\\_uses/molybdenum\\_chemistry\\_uses.html](http://www.imoa.info/moly_uses/moly_chemistry_uses/molybdenum_chemistry_uses.html), visitada el 29 de septiembre de 2009.
- [5] IMOA, *Basic Mo Chemistry*, URL:  
[http://www.imoa.info/moly\\_uses/moly\\_chemistry\\_uses/basic\\_molybdenum\\_chemistry.html](http://www.imoa.info/moly_uses/moly_chemistry_uses/basic_molybdenum_chemistry.html), visitada el 29 de septiembre de 2009.
- [6] G. Olivares, *Mercado Internacional y Minería del Molibdeno en Chile*, Comisión Chilena del Cobre, Chile 2006.
- [7] Canimex, *Informe anual 2009 de la Cámara Minera*, Canimex, México 2009.
- [8] IMOA, *Global Production and Use*, URL:  
[http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum\\_market\\_information/global\\_production\\_use.html](http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum_market_information/global_production_use.html), visitada el 29 de septiembre del 2009.
- [9] M. Wilson-Thompson Creek, *Molybdenum Market Outlook*, Presentado en la International Titanium Association Conference realizada del 22-24 de Septiembre de 2008.
- [10] K.Y. Hakobyan, H.Y Sohn, A.K. Hakobyan, V.A. Bryukvin, V.G. Leontiev, O.I. Tsibin, *The oxidation of molybdenum sulphide concentrate with water vapour. Part 1 – Thermodynamic aspects*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, V. 116 No. 3 2007. pp. 152-154
- [11] Committee on Microwave Processing of Materials, *Microwave Processing of Materials*, National Academy Press, Washington 1994.
- [12] K.E. Haque, *Microwave Energy for Mineral Treatment Processes-A Brief Review*, International Journal of Minerals Engineering, V. 57 1999. pp. 1-24
- [13] B. King, *Minerals explained 39 Molybdenite*, Geology Today, V. 20 No. 1 2004. pp. 34-38
- [14] G. Olivares, *Mercado Internacional y Minería del Molibdeno en Chile*, Comisión Chilena del Cobre, Chile 2009.

- [15] COCHILCO, Parámetro de ingreso precio nominal del molibdeno. URL: [http://www.cochilco.cl/productos/grafico\\_ingreso.asp?tipo\\_metal=0](http://www.cochilco.cl/productos/grafico_ingreso.asp?tipo_metal=0), visitado el 29 de noviembre del 2009.
- [16] IMO A, Melstock Molybdenum Products, URL: [http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum\\_products/meltstock\\_products.html](http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum_products/meltstock_products.html), visitada el 29 de septiembre del 2009.
- [17] IMO A, Chemical Mo Products, URL: [http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum\\_products/chemical\\_products.html](http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum_products/chemical_products.html), visitado el 29 de septiembre de 2009.
- [18] Grupo México, *Informe Grupo México 2008*, México 2009.
- [19] INEGI-SE, *Volumen y valor de la producción minero metalúrgica 2007-2008*, INEGI-SE, México 2008.
- [20] G. Olivares, *Mercado Internacional y Minería del Molibdeno en Chile*, Comisión Chilena del Cobre, Chile 2010.
- [21] Grupo México, *Informe Grupo México 2009*, México 2010.
- [22] Molymet, *Memoria anual 2009*, Chile 2010.
- [23] P.R. Kruesi, V.H. Frahm, *United States Patent 4321089*, Marzo 23 de 1982.
- [24] Cinética de los Procesos en la Metalurgia Extractiva, Trillas, México 1987. **(Autor)**
- [25] T. Marin, T. Utigard, C. Hernández, *Roasting Kinetics of Molybdenite Concentrates*, Canadian Metallurgical Quarterly, V.48 No. 1, 2009. pp. 73-80
- [26] C.A. Pickles, *Microwaves in Extractive Metallurgy: Part II-A Review of Applications*, Minerals Engineering, V.22 2009. pp. 1112-1118
- [27] C.A. Pickles, *Microwaves in Extractive Metallurgy: Part I-Review of Fundamentals*, Minerals Engineering, V.22 2009. pp. 1102-1111
- [28] S.W. Kingman, N.A. Rowson, *Microwave Treatment of Minerals-A review*, Minerals Engineering, V.12 No. 11 1998. pp. 1081-1087
- [29] K.C. Gupta, *Microondas*, Limusa S.A. 1ª edición, México 1983.
- [30] Xstrata Cooper-Altonorte, *Ingeniería Básica y Detalles del Tostados No. 2*, URL: [http://www.baxterchile.com/fbaxter/INF\\_Ingenieria%20Basica%20Tostacion%20de%20Molibdeno.pdf](http://www.baxterchile.com/fbaxter/INF_Ingenieria%20Basica%20Tostacion%20de%20Molibdeno.pdf), visitado el 13 de enero de 2010.

- [31] Juneja J.M., Singh S., Bose D.K., *Investigations on the extraction of molybdenum and rhenium values from low grade molybdenite concentrate*, Hydrometallurgy, V. 41 1996. pp. 201-209
- [32] Tripathy P.K., Rakhasia R.H., *Chemical processing of a low grade molybdenite concentrate to recover molybdenum*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, V. 115 No. 1 2006. pp. 8-14
- [33] Tripathy P.K., Rakhasia R.H., *Chemical processing of a low grade molybdenite concentrate to recover molybdenum*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, V. 115 No. 1 2006. pp. 8-14

## **TIEMPO QUE DICE**

De tiempo somos.

Somos sus pies y sus bocas.

Los pies del tiempo caminan en nuestros pies.

A la corta o a la larga, ya se sabe, los vientos del tiempo borrarán las huellas.

¿Travesía de la nada, pasos de nadie? Las bocas del tiempo cuentan el viaje.