



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**LIXIVIACIÓN ALCALINA A PRESIÓN CON OXÍGENO  
DE UN CONCENTRADO DE MOLIBDENITA  
PARA LA EXTRACCIÓN DE RENIO**

# **TESIS**

**Que para obtener el título de:  
INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA**

**PRESENTA**

**ERVING JAVIER ESCALA VEGA**

**DIRECTOR DE TESIS: M.C. JORGE ORNELAS TABARES**

**MEXICO D.F.**

**2004**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIVISIÓN DE INGENIERÍA EN  
CIENCIAS DE LA TIERRA  
OFICIO: FING/DICT/1043/03

ASUNTO: Solicitud de Jurado para Examen  
Profesional

**M. C. GERARDO JOSÉ FERRANDO BRAVO**  
Director  
Facultad de Ingeniería U.N.A.M.  
**Presente**

EL señor **ERVING JAVIER ESCALA VEGA** registrado en esta Facultad con el número de cuenta 9758026-1 en la carrera de **Ingeniero de Minas y Metalurgista**, habiendo concluido con los requisitos académicos necesarios para realizar sus trámites de examen profesional, le solicita atentamente autorizarle el siguiente jurado:

ASIGNACIÓN	NOMBRE	RFC
PRESIDENTE	ING. GUSTAVO CAMACHO ORTEGA	CAOG240407
VOCAL	M. C. JORGE ORNELAS TABARES	OETJ470416
SECRETARIO	M. C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ	MAMM560406
1ER. SUPLENTE	M. C. JOSÉ DE JESÚS HUEZO CASILLAS	HUCJ641209
2DO. SUPLENTE	ING. JOSÉ E. SANTOS JALLATH	SAJJ650716

**Atentamente**  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Cd. Universitaria, D. F., a 7 de octubre de 2003

El Jefe de la División

Enterado (a)

M. en I. JOSE ANGEL GÓMEZ CABRERA

ERVING JAVIER ESCALA VEGA

FRN\*gtg

EP-4



GOBIERNO NACIONAL  
REPUBLICA DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIRECCION  
60-I-101

SR. ERVING JAVIER ESCALA VEGA  
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Jorge Ornelas Tabares y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero de Minas y Metalurgista:

**LIXIVIACIÓN ALCALINA A PRESIÓN CON OXÍGENO, DE UN CONCENTRADO DE MOLIBDENITA PARA LA EXTRACCIÓN DE Re**

	ÍNDICE
	RESUMEN
	OBJETIVO
	JUSTIFICACIÓN
I	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA
II	DESARROLLO EXPERIMENTAL
III	REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS
	CONCLUSIONES
	AGRADECIMIENTOS
	BIBLIOGRAFÍA

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Cd. Universitaria, D. F., a 3 de febrero de 2003  
EL DIRECTOR

ING. GERARDO FERRANDO BRAVO  
GEB\*RLLR\*gtg

RP

A mi madre con amor y admiración, quien con sus enseñanzas y apoyo, me dio la oportunidad de culminar esta etapa de mi vida.

A mis Tíos Erving y Fernando por la confianza que depositaron en mí para alcanzar esta meta.

Y a mi alma Gemela por existir y ser el eje de mi vida

## CONTENIDO

<b>Índice</b>	1
<b>Resumen</b>	2
<b>Objetivos</b>	3
<b>Justificación (Introducción)</b>	4
<b>CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	
I.1. Información General sobre el Renio	6
I.2. Usos y Aplicaciones	7
I.3. Consumo y Producción Mundial de Renio	8
I.4. Comportamiento del precio de Renio hasta la fecha	10
I.5. Producción minera de Renio en E.U.A. y Mundial	13
I.6. Propiedades fisicoquímicas del Renio	15
I.7. Descripción del proceso en la unidad minera “La Caridad” en Nacozari, Sonora.	18
I.7.1. Extracción Pirometalúrgica del $\text{Re}_2\text{O}_7$ a partir del concentrado de $\text{MoS}_2$	20
I.7.1.1 Obtención de Sales de Renio y Renio metálico	21
I.8. Fisicoquímica de los procesos de lixiviación	26
I.8.1. Reacciones involucradas en la lixiviación del mineral molibdenita	27
I.8.2. Estabilidad en solución de las especies presentes	27
I.8.3. Cinética y fenómenos de transporte en procesos de lixiviación	31
<b>CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
II.1. Caracterización del mineral	37
II.1.1. Caracterización del concentrado de $\text{MoS}_2$ .	38
II.2. Análisis químicos del concentrado de $\text{MoS}_2$	45
II.2.1. Análisis por Fluorescencia y Difracción de Rayos X	45
II.2.2. Análisis por Microscopio electrónico de barrido (MEB)	48
II.2.3. Análisis por Plasma (ICP)	52
II.3. Descripción de los Experimentos	54
<b>CAPÍTULO III: REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
III. Resultados y Análisis	58
III.1 Primera etapa	58
III.2 Segunda etapa	61
<b>CONCLUSIONES</b>	68
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	72
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	73

## RESUMEN

El Renio generalmente se obtiene a partir de la Molibdenita por la vía Pirometalúrgica por tostación oxidante de 500-600 °C, resultando  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , lo cual genera contaminación por polvos, gases, etc.

En el presente trabajo, se estudia el comportamiento del  $\text{ReS}_2$  en un concentrado de Molibdenita (58%  $\text{MoS}_2$ ) de Mexicana de Cobre, del Gpo. México, durante su lixiviación alcalina a presión con oxígeno (10 bar) a nivel laboratorio.

Este estudio se dividió en dos etapas:

En la **PRIMERA ETAPA**, el proceso se lleva a cabo en un autoclave de un litro de capacidad. Las variables que se estudiaron fueron los medios lixiviantes, NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en una mezcla de NaOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con una concentración constante de Sodio de 0.6 M y  $\text{O}_2$  grado técnico en función del tiempo, temperatura de 230°C, rapidez de agitación de 600rpm, tamaños de partícula heterogéneos (3-150  $\mu\text{m}$ ) y presión parcial de  $\text{O}_2$  de 10 bar, relación sólido-líquido de 3:10 (90g/300ml). La solución lixiviada se analizó con ICP, dando una recuperación del 12%.

Dada la baja concentración de Renio, se realizó una **SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL** en la cual se realizaron pruebas con el mismo medio lixivante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a diferentes concentraciones [0.4M, 0.5M y 0.6M] a una temperatura de 230°C, una presión inicial de Oxígeno e agitación de 600 r.p.m y una relación de 30 bar, a una velocidad constante de agitación de 600 r.p.m y una relación sólido/líquido del 1:10 (10g/ 100 ml), con el cual se obtuvo una recuperación del 30%.

Los resultados de recuperación en función de los medios lixiviantes y tiempo de reacción se muestran de manera gráfica.

## OBJETIVOS

El propósito de este trabajo es la lixiviación alcalina de un concentrado de Molibdenita para llevar al ión Renio y Molibdeno a solución en forma de perrenato y molibdato de sodio ( $\text{NaReO}_4$  ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), respectivamente.

Este se alcanza a través del desarrollo de los siguientes estudios:

- Efecto de la temperatura, pH, velocidad de agitación.
- Efecto de la concentración del medio lixivante.
- Efecto del tamaño de partícula.

# INTRODUCCIÓN

El descubrimiento del Renio se atribuye a Noddack, Tacke y Berg, que anunciaron su detección en 1925 a partir de minerales de Platino, Columbita, Gadolinita y Molibdenita: a partir de 660 kg de Molibdenita se obtuvo 1 g de Renio en 1928.

El **Renio** es un elemento químico de número atómico 75 situado en el grupo 7 de la tabla periódica de los elementos que tiene como símbolo **Re**.

Es un metal de transición blanco plateado, pesado, que se encuentra raramente en la naturaleza. Ha sido el último elemento que se ha podido encontrar en la naturaleza. Se emplea principalmente formando parte en catalizadores, y actualmente del 50% al 60% de la demanda se encuentra en el área de las súper aleaciones.

El Renio tiene uno de los puntos de fusión más altos de todos los metales, sólo superado por el Wolframio. Además es uno de los más densos, sólo superado por el Platino, el Iridio y el Osmio. Se presentan en un amplio rango de estados de oxidación: -1, +1, +2, +3, +4, +5, +6 y +7, siendo los más comunes +7, +6, +4, +2 y -1.

Se suele comercializar en forma de polvo, pero se puede obtener en forma compacta, con una mayor densidad. Cuando se calienta y se vuelve a enfriar, resulta ser dúctil por lo que se puede trabajar con él. Las aleaciones de Renio-Molibdeno son superconductoras a 10 Kelvin.

El Renio se obtiene actualmente a partir del procesado del Molibdeno: el óxido se encuentra en los polvos de los gases de tostación de la Molibdenita; por reducción del mismo con Hidrógeno se obtiene el elemento en forma pulvurenta. Otro método consiste en la reducción del perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) con Hidrógeno a elevada temperatura. Como subproducto de la minería del Cobre resulta ser un recurso irremplazable que le confiere extraordinaria dureza al acero y es ideal en los

vehículos del espacio.

A pesar de la deprimida situación de los precios de los metales en los grandes mercados, el desarrollo de la minería no está detenido. La crisis que se advierte en el rubro ha sido enfrentada con un aumento sustancial de la producción a costos más bajos y con el empleo, para tales fines, de nuevas tecnologías tanto extractivas como de procesamiento. En tal sentido, México se ha sumado al resto de los países productores de Cobre en la búsqueda de usos alternativos de su materia prima básica en atención a su menor uso y reemplazo dentro de las tecnologías actuales. Lamentablemente esto no sólo atañe al metal rojo, sino que tiene consecuencias en el resto de las materias primas tanto de México como de otros países de similar desarrollo.

La suerte corrida por el Molibdeno en cambio, parece ser distinta que la del Cobre en cuyos minerales está contenido. Sólo en los últimos 20 años ha llegado a ocupar un sitio como recurso insustituible debido a sus múltiples usos. Su principal alternativa así como la del Renio, está unida al destino del acero, al que le confiere extraordinaria dureza cuando lo acompaña en aleación.

# **CAPÍTULO I**

## I.1. INFORMACIÓN GENERAL SOBRE EL RENIO

### ***Origen del Nombre:***

El nombre Renio proviene de la palabra latina del río Rhin, **Rhenus**.

### ***Descubrimiento:***

El Renio fue descubierto por los químicos alemanes Walter Noddack, Ida Tacke, y Otto Berg, quienes anunciaron en 1925 en Berlín, Alemania que habían detectado este elemento en el Platino y Columbita ((Fe, Mn, Mg)(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (hasta un 0,2% de Renio)), mediante espectroscopía. Ellos también encontraron el elemento en Gadolinita ((Ce, La, Nd, Y)<sub>2</sub> FeBe<sub>2</sub>SiO<sub>10</sub>) y Molibdenita (MoS<sub>2</sub>). En 1928, Noddack y Berg fueron capaces de extraer 1g de Renio a partir de 660 kg de Molibdenita. [1, 2, 3, 4].

El Renio no se presenta en forma elemental en la naturaleza ni como un compuesto en una especie mineral distinta. Sin embargo, está ampliamente distribuido a lo largo de toda la corteza terrestre, aproximadamente en 0.001 ppm. El Renio es un subproducto de la Molibdenita, la cual es recuperada como un subproducto de los minerales del pórfido cuprífero. El Renio comercial es obtenido a partir de la tostación del Molibdeno obtenido del sulfuro de Cobre en las minas que se encuentran al oeste de los Estados Unidos (Nuevo México, Arizona y Utah).

El contenido de Renio en Molibdeno varía desde 0.002 hasta 0.2 %. En el año 2002 se produjeron más de 9.5 toneladas de Re en los Estados Unidos. Las reservas económicas mundiales estimadas y el consumo del metal Re es de 3.5 toneladas y las reservas probables se estiman en 10,000 toneladas. El Renio natural es una mezcla de dos isótopos estables, y otros 26 isótopos inestables han sido reconocidos hasta el momento. El elemento es blanco plateado con brillo metálico, su densidad es excedida solamente por la del Platino, Iridio y Osmio. Su punto de fusión es excedido solamente por el Tungsteno (3410 °C) y el Carbono (3727 °C). Es estable al aire, aunque a

temperaturas superiores a 400°C arde produciendo el heptaóxido. Es también estable frente a los ácidos, excepto sulfúrico concentrado.

La forma comercial del elemento es un polvo, pero puede ser aglomerado por presión (briqueta) y sinterización (por temperatura) en vacío o en un ambiente de Hidrógeno. Esto produce una forma muy compacta de 90% de densidad del metal. El Renio recocido es muy dúctil y puede ser doblado, enrollado o laminado.

## **I.2. USOS Y APLICACIONES**

El Renio se usa como un aleante para el Tungsteno y como base de aleaciones de Molibdeno para proporcionar propiedades útiles [2]. Es ampliamente usado para filamentos para espectrógrafos de masa y detectores iónicos. Las aleaciones de Renio y Molibdeno son muy conductoras a 10 Kelvin. El Renio también es usado como un material de contacto eléctrico debido a que tiene buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Es resistente a la oxidación, pero pierde el brillo lentamente en un ambiente húmedo. Termopares hechos de Re-W se usan para medir la temperatura hasta 2200°C, y el alambre de Renio se usa en lámparas de flash para cámaras fotográficas. Los catalizadores de Renio son muy resistentes al envenenamiento por Nitrógeno, Azufre y Fósforo. Son usados para hidrogenación de compuestos químicos finos y para ciertas reacciones químicas de un tipo de hidrocarburo (olefina). [2, 4].

### ***Usos Recientes:***

Renio, por Hohn W. Blossom. [2].

En la década pasada, dos de los usos más importantes del Renio han sido como: catalizador de (Renio-Platino) y como superaleación de alta temperatura. Los catalizadores de Renio-Platino han sido usados para producir hidrocarburos de alto octanaje libres de plomo. Las superaleaciones se usan para componentes de motor de turbinas. Otras aplicaciones del Renio, principalmente como aleaciones de Tungsteno-Renio y Molibdeno-Renio, son

muy diversas; estas incluyen termopares, elementos generadores de calor, controles de temperatura, bulbos de flash, tubos de vacío, tubos de rayos X, recubrimiento metálico, puntos de contacto eléctrico, crisoles, electroimanes y semiconductores, componentes de propulsión de cohetes, en equipos para la evaluación y registro de datos de formaciones geológicas. La investigación por parte de la industria continúa en la recuperación de Renio a partir de minerales y concentrados, y en el desarrollo de nuevos catalizadores y aleaciones. Se conoce poco de su toxicidad, por lo tanto, deber ser manejado con cuidado hasta que haya más datos disponibles.

### **I.3. CONSUMO Y PRODUCCIÓN MUNDIAL DE RENIO**

El consumo del metal Renio se presenta en las Tablas No.1, No. 2 y la Tabla No.3 de la producción mundial. En el 2001, la producción mundial del mineral de Renio se estimó en 28 toneladas métricas, la cantidad de Renio recuperado se estimó en 25 toneladas, porque no se procesaron todos los concentrados para recuperar los valores de Renio. El Renio fue recuperado de algunos concentrados de Molibdenita, subproductos de los depósitos de pórfidos cupríferos de Canadá, Chile, China, Irán, Kazajstán, Perú, Rusia y Estados Unidos. El metal Renio y sus compuestos se producen en Chile, Francia, Alemania, Rusia, Inglaterra y Estados Unidos. La producción minera de Renio en México fue en 1999 y 2000 de 5.5 ton. y 5.3 ton., respectivamente. [1].

La demanda de Re es cubierta en un 78% por la producción minero – metalúrgica y un 22% por reciclado.

La mayor demanda para Re (50-60%) es en el área de superaleaciones de elevada temperatura, usadas en las hojas de turbinas de aviones (3-6% Re) y en turbinas de gas estacionarias; mientras que la demanda en el área de refinación del petróleo es del 25% de la demanda total. El 15% restante se da en el área de la medicina, para ánodos de Rx, como ya se mencionó anteriormente.

La demanda para el año 2000 fue de 41 toneladas y se espera en los próximos años un incremento sobre todo en el campo de las superaleaciones.

**Tabla No. 1** Estadísticas Norteamericanas del Renio. [1]

<b>Estadísticas Norteamericanas del Renio</b>					
<i>(Peso en Kilogramos)</i>					
<b>Año</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>
<b>Producción Mina</b>	6,900	6,600	7,500	6,200	4,400
<b>Consumo</b>	28,600	32,500	32,000	32,500	32,500
<b>Importaciones (metal)</b>	14,200	12,800	10,700	20,200	14,300
<b>Importaciones (perrenato de amonio)</b>	11,000	2,750	7,450	4,560	3,330

**Tabla No. 2** Importaciones Norteamericanas del metal de Renio, en valor y por país [1].

<b>Importaciones Norteamericanas del metal de Renio, en valor y por país</b>				
<b>Países</b>	<b>2001</b>		<b>2002</b>	
	<b>Kg.</b>	<b>U.S.D (x10<sup>3</sup>)</b>	<b>Kg.</b>	<b>U.S.D (x10<sup>3</sup>)</b>
Austria			6	10
Chile	16,500	16,500	14,200	14,500
Estonia	43	30		
Francia	149	77		
Alemania	229	204	127	177
Kazakhstan	685	462		
<b>México</b>	2,650	364		
Rumania	412	254		
Inglaterra	291	426		
<b>Total</b>	<b>20,880</b>	<b>18,300</b>	<b>14,300</b>	<b>14,700</b>

**Tabla No. 3** Producción Mundial de Re en las Minas y Reservas [5].

<b>Producción Mundial de las Minas y Reservas (kg)</b>			
<b>País</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>Reservas</b>
Estados Unidos	4,400	4,600	390,000
Armenia	800	800	95,000
Canadá	1,700	1,700	
Chile	14,100	15,000	1'300,000
Kazakhstan	2,600	2,900	190,000
Perú	5,000	5,000	45,000
Rusia	1,400	1,500	310,000
Otros Países	1,000	1,000	91,000
<b>Total</b>	<b>31,000</b>	<b>33,000</b>	<b>2'400,000</b>

El costo total de la producción del primer gramo de Renio en 1928 fue cerca de \$15,000 U.S.D. En 1942, el precio del metal en los Estados Unidos fue de \$14 por gramo; en Alemania, sin embargo, el precio era según informes recibidos de \$4 por gramo.

El precio del Renio disminuyó de \$14 por gramo en 1942 hasta \$1.99 por gramo en 1951 a medida de que las técnicas de extracción se fueron refinando. Durante el 2002 el precio promedio fue de \$1.060 dólares por gramo y \$0.840 dólares por gramo de perrenato de amonio [5].

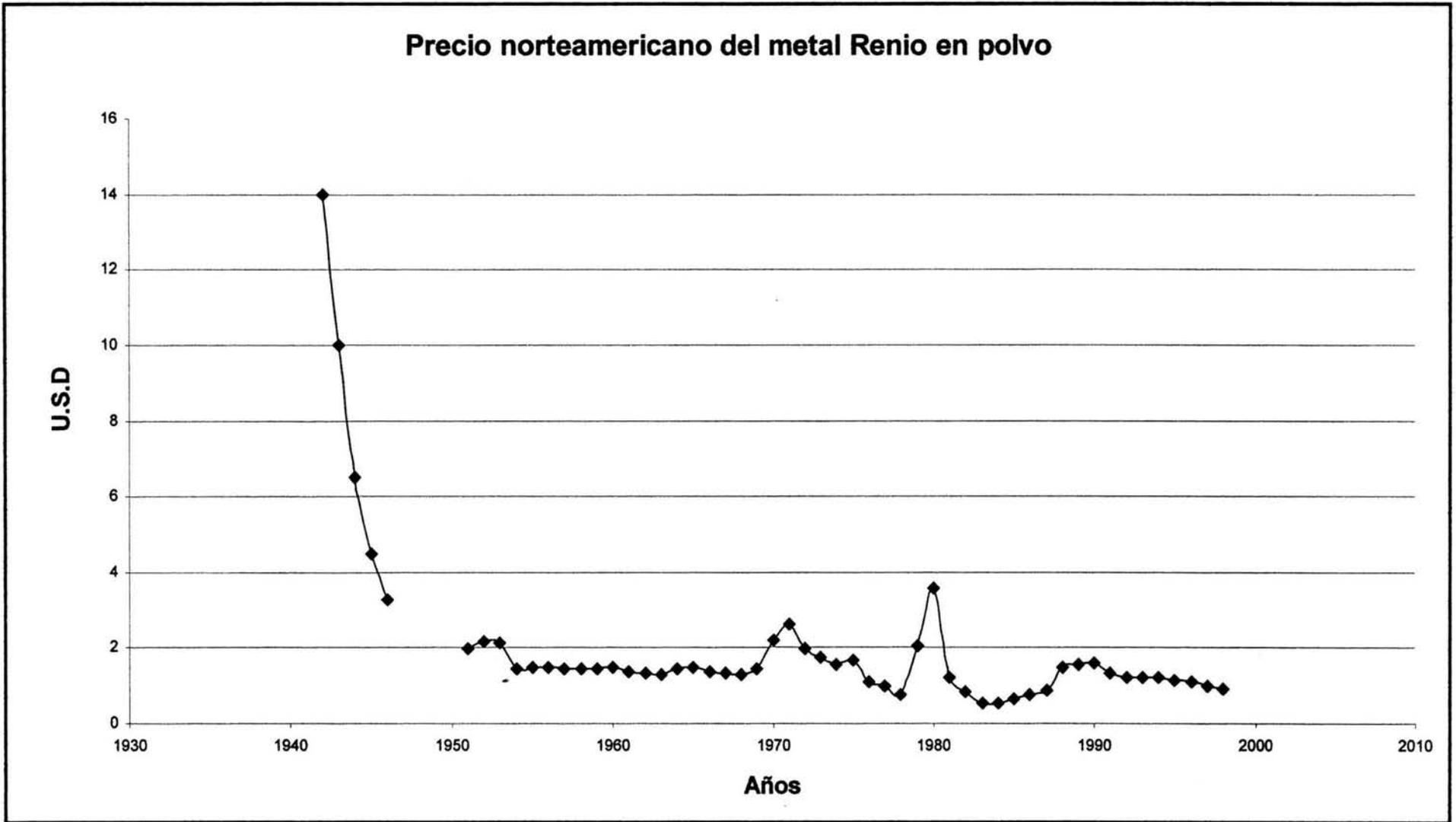
#### **I.4. COMPORTAMIENTO DEL PRECIO DE RENIO HASTA LA FECHA**

A continuación se muestra la Tabla No. 4 y Gráfica No. 1, donde se presenta la variación del precio de Renio desde 1942 a 1998 (*última actualización*). [6].

**Tabla No. 4 Precio Norteamericano del metal Renio [6]**

<b>Precio del metal Renio (polvo)</b>							
<b>Dólares por gramo</b>							
<b>Año</b>	<b>Precio</b>	<b>Año</b>	<b>Precio</b>	<b>Año</b>	<b>Precio</b>	<b>Año</b>	<b>Precio</b>
1942	14.00	1957	1.46	1972	1.98	1987	0.89
1943	10.00	1958	1.45	1973	1.76	1988	1.47
1944	6.50	1959	1.43	1974	1.54	1989	1.55
1945	4.50	1960	1.50	1975	1.67	1990	1.60
1946	3.25	1961	1.35	1976	1.10	1991	1.34
1947	NA*	1962	1.33	1977	0.99	1992	1.20
1948	NA*	1963	1.28	1978	0.77	1993	1.20
1949	NA*	1964	1.46	1979	2.04	1994	1.20
1950	NA*	1965	1.50	1980	3.58	1995	1.15
1951	1.99	1966	1.35	1981	1.22	1996	1.10
1952	2.18	1967	1.33	1982	0.84	1997	1.00
1953	2.11	1968	1.28	1983	0.55	1998	0.90
1954	1.43	1969	1.46	1984	0.55		
1955	1.50	1970	2.20	1985	0.66		
1956	1.49	1971	2.64	1986	0.77		

\*NA (No Disponible)



**Gráfica No. 1** Variación del Precio del Renio en polvo con respecto al tiempo. [6]

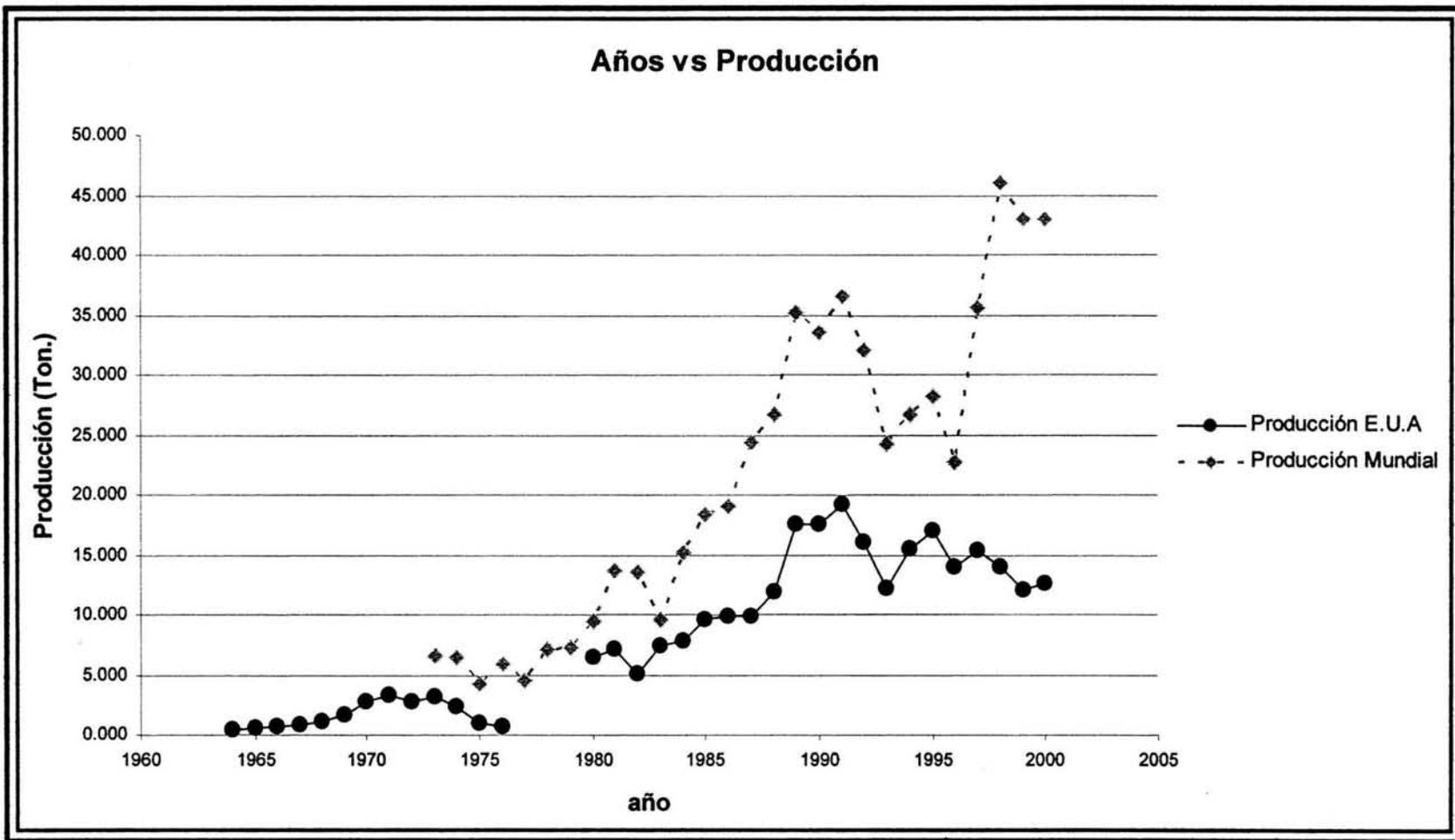
## I.5. PRODUCCIÓN MINERA DE RENIO EN E.U.A Y MUNDIAL

Estadísticas de la producción minera de Renio en Estados Unidos y Mundial, todos los valores están en toneladas métricas.

Última modificación el 15 de marzo del 2002. [7].

**Tabla No. 5** Estadísticas de la producción del Renio en Estados Unidos y la producción Mundial. [7]

<b>Año</b>	<b>Producción E.U.A (t)</b>	<b>Producción Mundial (t)</b>
1963		
1964	0.454	
1965	0.544	
1966	0.735	
1967	0.782	
1968	1.09	
1969	1.59	
1970	2.68	
1971	3.29	
1972	2.77	
1973	3.18	6.53
1974	2.27	6.49
1975	0.910	4.26
1976	0.680	5.90
1977		4.58
1978		7.12
1979		7.26
1980	6.44	9.5
1981	7.17	13.7
1982	5.08	13.5
1983	7.35	9.6
1984	7.80	15.2
1985	9.57	18.4
1986	9.84	19.0
1987	9.89	24.4
1988	11.9	26.7
1989	17.5	35.2
1990	17.5	33.6
1991	19.2	36.6
1992	16.0	32.0
1993	12.2	24.2
1994	15.5	26.7
1995	17.0	28.2
1996	14.0	22.7
1997	15.4	35.6
1998	14.0	46.0
1999	12.0	43.0
2000	12.6	43.0



**Gráfica No. 2** Variación de la producción minera de Renio en EUA y el mundo con respecto al tiempo. [7]

## I.6. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL RENIO

			
Densidad, G/CC >	21.02	3 180 °C	< Punto de Fusión
Número Atómico >	<b>75</b>	2	
Símbolo >	<b>Re</b>	13	< Niveles de Energía
Peso Atómico >	186.2	32	
Edos. de Oxidación >	12,3	18	
	4,5,6,7	8	
		2	< Punto de Ebullición
		5900 °C	

Figura No. 1 Descripción de las propiedades del Re descritas en la Tabla periódica. [1,8,9].

### General

<b>Nombre</b>	Renio	<b>Símbolo</b>	Re
<b>Número Atómico</b>	75	<b>Peso Atómico</b>	186.207
<b>Densidad a 293 K</b>	21.0 g/cm <sup>3</sup>	<b>volumen Atómico</b>	8.85 cm <sup>3</sup> /mol
<b>Grupo</b>	Met. Trans.	<b>Descubierto</b>	1925

### Estado

<b>Estado (s, l, g)</b>	s		
<b>Punto de fusión</b>	3453.2 K	<b>Punto de ebullición</b>	5900 °C
<b>Calor de fusión</b>	33.20 kJ/mol	<b>Calor de vaporización</b>	715.0 kJ/mol

### Energías

<b>1st energía de ionización</b>	760 kJ/mol	<b>Electronegatividad</b>	1.9
<b>2nd energía de ionización</b>	kJ/mol	<b>Afinidad Electrón</b>	14 kJ/mol
<b>3rd energía de ionización</b>	kJ/mol	<b>Calor específico</b>	0.13 J/gK
<b>Calor de atomización</b>	770 kJ/mol atoms		

## **Valencia y estados de Oxidación**

<b>Capas</b>	2,8,18,32,13,2	<b>Configuración electrón</b>	[Xe] 4f14 5d5 6s2
<b>Número mínimo de oxidación</b>	-3	<b>Número máximo de oxidación</b>	7
<b>Mínimo número común de oxidación</b>	0	<b>Máximo número común de oxidación</b>	4

## **Apariencia y Características**

<b>Estructura</b>	Hcp: hexagonal	<b>Color</b>	Blanco-plata
<b>Usos</b>	catalizadores, termopares	<b>Toxicidad</b>	En estudio
		<b>Características</b>	Alto punto de fusión

## **Otras formas**

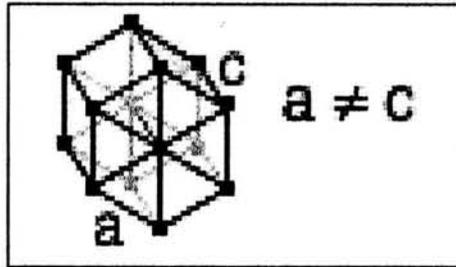
<b>Número de isótopos</b>	2	<b>Hidruro(s)</b>	Ninguna
<b>Oxido(s)</b>	Re <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ReO <sub>3</sub> Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<b>Cloruro(s)</b>	Re <sub>3</sub> Cl <sub>9</sub> ReCl <sub>4</sub> ReCl <sub>5</sub> ReCl <sub>6</sub>

## **Radios**

<b>Radio Iónico (2- ion)</b>	pm	<b>Radio Iónico (1- ion)</b>	pm
<b>Radio atómico</b>	137 pm	<b>Radio Iónico (1+ ion)</b>	pm
<b>Radio Iónico (2+ ion)</b>	pm	<b>Radio Iónico (3+ ion)</b>	pm

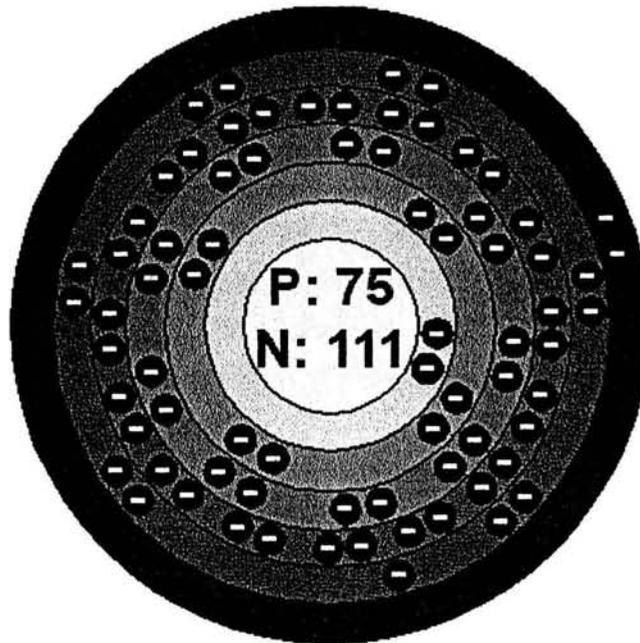
## **Conductividad**

<b>Conductividad térmica</b>	48 J/m-sec-deg	<b>Conductividad eléctrica</b>	51.813 1/mohm-cm
------------------------------	----------------	--------------------------------	------------------



**Figura No. 2** Estructura cristalina de Re metálico. [9]

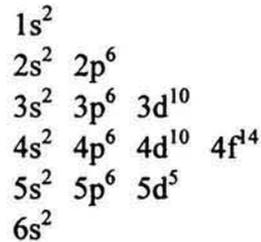
## Estructura Atómica



**Figura No. 3** Representación teórica de la densidad de electrones para un átomo de Re. [9]

**Primer nivel de energía: 2**  
**Segundo nivel de energía: 8**  
**Tercer nivel de energía: 18**  
**Cuarto nivel de energía: 32**  
**Quinto nivel de energía: 13**  
**Sexto nivel de energía: 2**

## **Configuración de los electrones**



### **I.7. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EN LA UNIDAD MINERA “LA CARIDAD” EN NACUZARI, SONORA**

La explotación a cielo abierto se desarrolla en un área aproximada de 2.6 km<sup>2</sup>, a una altura de entre 1365 y 1680 m.s.n.m. El yacimiento se explota a cielo abierto, con bancos de 15 metros de altura, los que se forman al separar, con equipo mecánico, el mineral previamente aflojado con explosivos. El movimiento de los materiales se planea a corto, mediano y largo plazo. El mineral obtenido se transporta en camiones con capacidad de 170 y 240 toneladas y se clasifica de acuerdo a los valores de cobre que contiene: **[10,11]**.

- a. Material con ley de corte superior al 0.32% de cobre se envía a la Planta Concentradora.
- b. Material con ley entre 0.15 y 0.32% de cobre se envía a la Planta de Hidrometalurgia.
- c. Material con ley inferior a 0.15% de cobre es enviado a los terreros de tepetate.

A la fecha de diciembre del 2001 la ley de corte de cobre que es enviado a la planta es de 0.489% Cu y 0.022% Mo.

**Tabla No. 6** Análisis de mineral por zonas. [10]

TOTAL POR ZONA METALURGICA												
Total ZONA METALURGICA	MINERAL											
	Toneladas	% Cu	% Mo	% CuO	IS *	% Fe	% As	% Sb	% Bi	% Pb	% Zn	% CuSol.
I												
II	979,927	0.455	0.0389	0.027	0.391	2.756	0.016	0.016	0.006	0.009	0.020	0.178
III												
IV	1,820,073	0.507	0.0136	0.062	0.433	3.958	0.018	0.043	0.016	0.015	0.028	0.219
Total	2,800,000	0.489	0.022	0.050	0.419	3.537	0.017	0.034	0.012	0.013	0.025	0.205

\*Índice de solubilidad.

## Descripción del proceso de la Planta Concentradora

Esta planta opera únicamente material con ley de corte igual o superior al 0.32%. Este proceso inicia con el vaciado de los camiones que transportan el material a la quebradora primaria, después se envía a la sección de trituración y cribado, donde se reduce el tamaño de la roca de 60" a  $-\frac{1}{2}$ ". Mediante bandas transportadoras, este material es trasladado a la sección de molienda donde es molido y enviado a las celdas de flotación para añadirle reactivos, agitación e inyección de aire para separar el material estéril de las partículas con Cobre y Molibdeno que flotan en la superficie.

El material estéril que se conoce como jales, se pasa a los espesadores para recuperar agua y se envían finalmente por gravedad a la presa de jales para su almacenamiento.

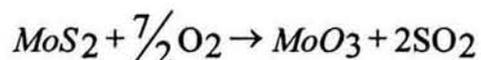
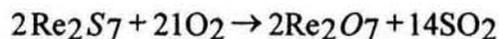
Los valores del Cobre se envían a un espesador de donde salen los concentrados con un 30% de Cobre, los cuales se filtran y se secan hasta obtener un material con 9% de humedad; de esta manera están listos para enviarse a la Planta de

Fundición. La producción diaria de concentrados de cobre es de alrededor de 1,400 toneladas.

Las partículas de  $\text{MoS}_2$  resultantes de la limpieza del concentrado de Cobre pasan a otro proceso de lixiviación con  $\text{NaCN}$  (Cianuro de sodio) y  $\text{FeCl}_3$  (cloruro férrico) en la Planta de Molibdeno, en donde se baja el contenido de Cobre hasta 0.4% de  $\text{Cu}$ , produciendo **concentrados de Molibdeno con una ley de 58%**. Esta planta tiene una producción de 7,800 toneladas de  $\text{MoS}_2$  y aproximadamente 2.65 toneladas de  $\text{Re}$  anuales, el cual en su mayor parte se exporta. [11].

### 1.7.1 EXTRACCIÓN PIROMETALÚRGICA DEL $\text{Re}_2\text{O}_7$ , A PARTIR DEL CONCENTRADO DE $\text{MoS}_2$

Durante la tostación de la  $\text{MoS}_2$  a  $500\text{-}600^\circ\text{C}$ , se forma el  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (heptóxido de Renio) y el  $\text{MoO}_3$  (trióxido de Molibdeno), de acuerdo a las siguientes reacciones:



el  $\text{Re}_2\text{O}_7$  se sublima debido a su elevada presión de vapor en las condiciones dadas, se volatiliza a las temperaturas de  $450^\circ\text{C}$  a  $950^\circ\text{C}$ , el cual se transporta por la corriente de efluentes hasta el precipitador electrostático (venturi), donde el  $\text{Re}_2\text{O}_7$  se solubiliza en agua, y los demás precipitados son insolubles. Por lo tanto el  $\text{Re}_2\text{O}_7$  pasa a solución al lavar los precipitados, el metal se obtiene por reducción mediante Hidrógeno de la solución de perrenato por precipitación del ión perrenato ( $\text{ReO}_4^-$ ) de una solución oxidada.

[12, 13].

### 1.7.1.1

## OBTENCIÓN DE SALES DE RENIO Y RENIO METÁLICO

El  $\text{Re}_2\text{O}_7$  por ser fácilmente volátil ( $360^\circ\text{C}$ , 1 bar), junto con algo de polvo de  $\text{MoO}_3$  ( $734^\circ\text{C}$ , 1 mm de Hg), del cual puede haber hasta un 10 % en los gases de tostación, ya que prácticamente no existen cristales de condensación, y aparece el  $\text{Re}_2\text{O}_7$  como humo o neblina y no se puede separar por los diferentes equipos físicos comunes: aerociclón, casa de sacos, EGR (separadores electrostáticos), por lo que se utiliza el lavado en húmedo de los gases de tostación.

Es necesario que los gases de tostación pasen por una separación de polvos intensiva con el objetivo de tener un contenido mínimo de  $\text{MoO}_3$  en el siguiente proceso de lavado de gases.

El lavado de los gases de tostación a través de una planta Venturi de 2 etapas hace posible separar a más del 90% del Re (ver Figura 4). **[14]**

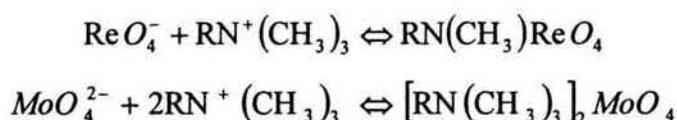
Parte del Renio está soluble en el agua de lavado y la otra parte está contenida en los lodos. Ambos son tratados con un medio oxidante fuerte, como por ejemplo ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), de tal manera que todo el Renio aparezca como  $\text{ReO}_4^-$ .

Con  $\text{NH}_3$  (amoníaco) se disuelve todo el Renio como  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (renato de amonio) y se separa del Fe y Al, que permanecen insolubles en el residuo. También el Molibdeno pasa a molibdato en la solución.

La separación de Mo y Re se lleva a cabo de diferentes maneras:

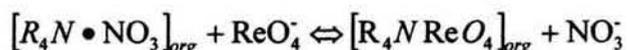
1. De la solución se unen ambos aniones metálicos en un intercambiador iónico sólido (resina ácida). Del lavado con NaOH el Mo pasa a solución y con  $\text{HClO}_4$  el Re se reextrae y se precipita con  $\text{NH}_3$  como  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . (ver Fig. No. 4)

En lugar del compuesto  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  el cual es muy soluble, puede precipitarse el poco soluble  $\text{KReO}_4$ , ahorrándose la evaporación de la solución, sin embargo después de la reducción del Re en forma de polvo, es muy difícil su separación de sales alcalinas. De acuerdo a las condiciones de operación el Re se puede obtener de la filtración de la solución ácida, a través de un intercambiador iónico (sólido – líquido), extracción por solvente (líquido – líquido) o cementación. [15]



A pesar de la elevada concentración de molibdato como también su elevada carga, es la selectividad de los iones amoniocuaternario mayor para el perrenato (hay mayor selectividad para el Re, “selectividad en la formación del complejo”).

2. Otro camino utiliza la extracción por solvente como proceso de enriquecimiento. Con ayuda de una amina ternaria ( $\text{NR}_3$ ), en donde  $\text{R}=\text{C}_8\text{-C}_{10}$ , son extraídos Re y Mo de la solución y con  $\text{NH}_3$  despojados. Esta solución se conduce a través de Carbón activado, en donde solo el  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  es adsorbido, de ahí se despoja con una fuerte solución ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) y finalmente cristaliza el  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  arriba de un pH de 7. [15] (Ver Fig. No. 4)



Una vez que se obtiene el compuesto  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (renato de amonio - sal impura), se procede a seguir una secuencia de pasos la cual se ilustra en la Figura No. 5.

La reducción con  $\text{H}_2$  se logra en varias etapas:

Primero a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , después a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  con el objetivo de producir el pesado vapor de  $\text{ReO}_2$  y finalmente el metal. El polvo va a ser fundido directamente a través de la introducción de corriente a una temperatura de  $2700\text{ }^\circ\text{C}$  y se sinteriza en un flujo de  $\text{H}_2$  o en un horno de haz de electrones se funde al vacío. Este último se utiliza en la producción de aleaciones con otros metales de alto punto de fusión. (Ver Fig. No. 5)

Aunque el Re cristaliza hexagonal se puede deformar fácilmente en frío pero la temperatura de recristalización está entre 1600 – 2000 °C.

En la tabla No. 7 se observa la resistencia del Re frente a diferentes medios lixiviados y a diferentes temperaturas.

En la tabla No. 8 se presentan las propiedades físicas del Re y algunos compuestos importantes.

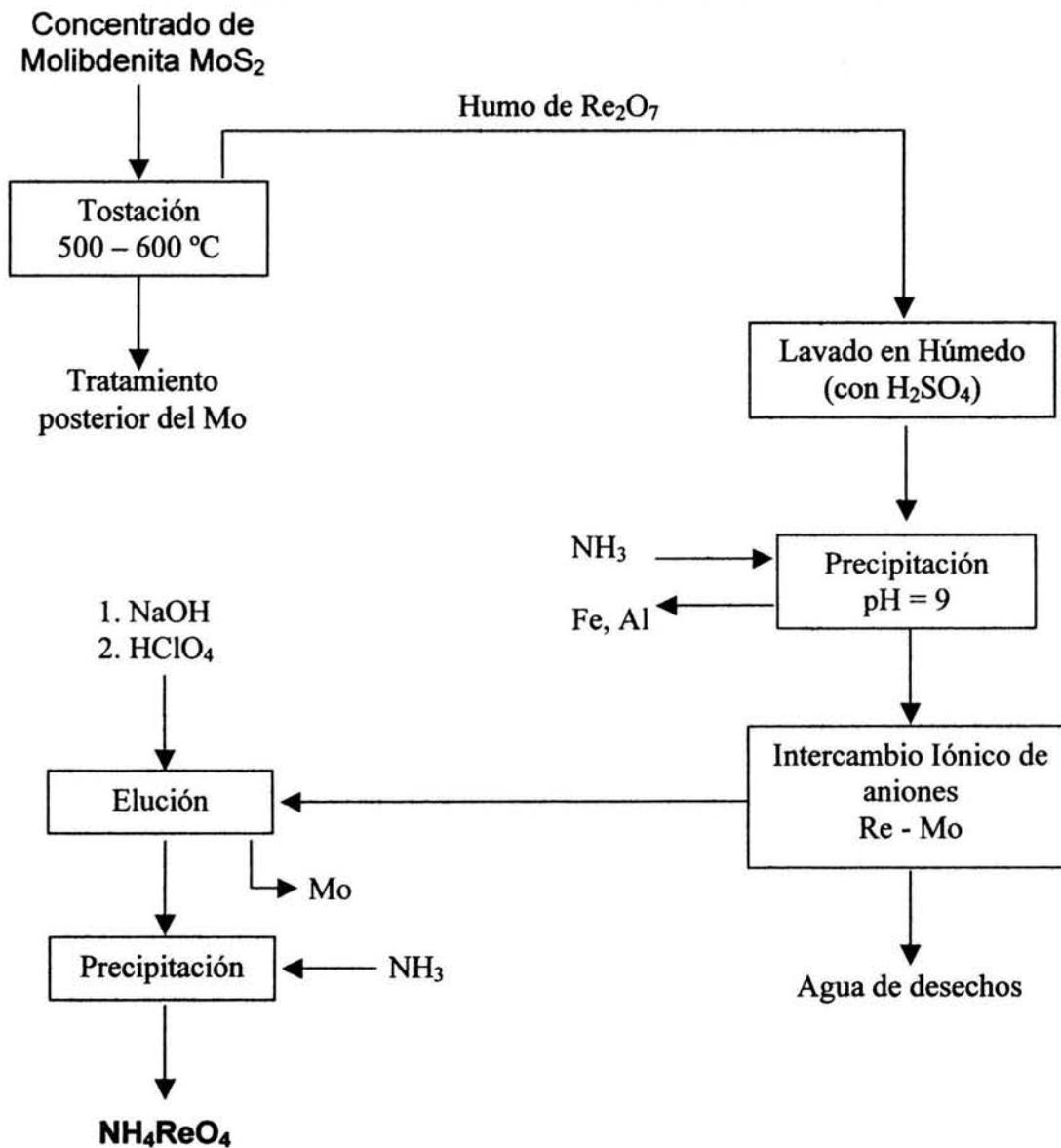
**Tabla No. 7 Comportamiento a la Corrosión del Re. [14]**

Medio de Ataque	% masa	Resistencia del Renio
<b>a) a 20 °C</b>		
HCl	10	1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1
HNO <sub>3</sub>	10	1
HF	3	1
CH <sub>3</sub> COOH	10	1
KOH	10	1
NaCl	3	1
<b>b) a 100 °C</b>		
HCl	10	1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1
HNO <sub>3</sub>	10	5
HF	3	1
CH <sub>3</sub> COOH	10	1
KOH	10	1
NaCl	3	1
<b>Cifras de valoración</b>		
0 – 0.5 g/m <sup>2</sup> día	muy resistente	1
0.5 – 1.0 g/m <sup>2</sup> día	resistente	2
1 – 5 g/m <sup>2</sup> día	resistencia regular	3
5 – 10 g/m <sup>2</sup> día	poco resistente	4
> 10 g/m <sup>2</sup> día	no resistente	5

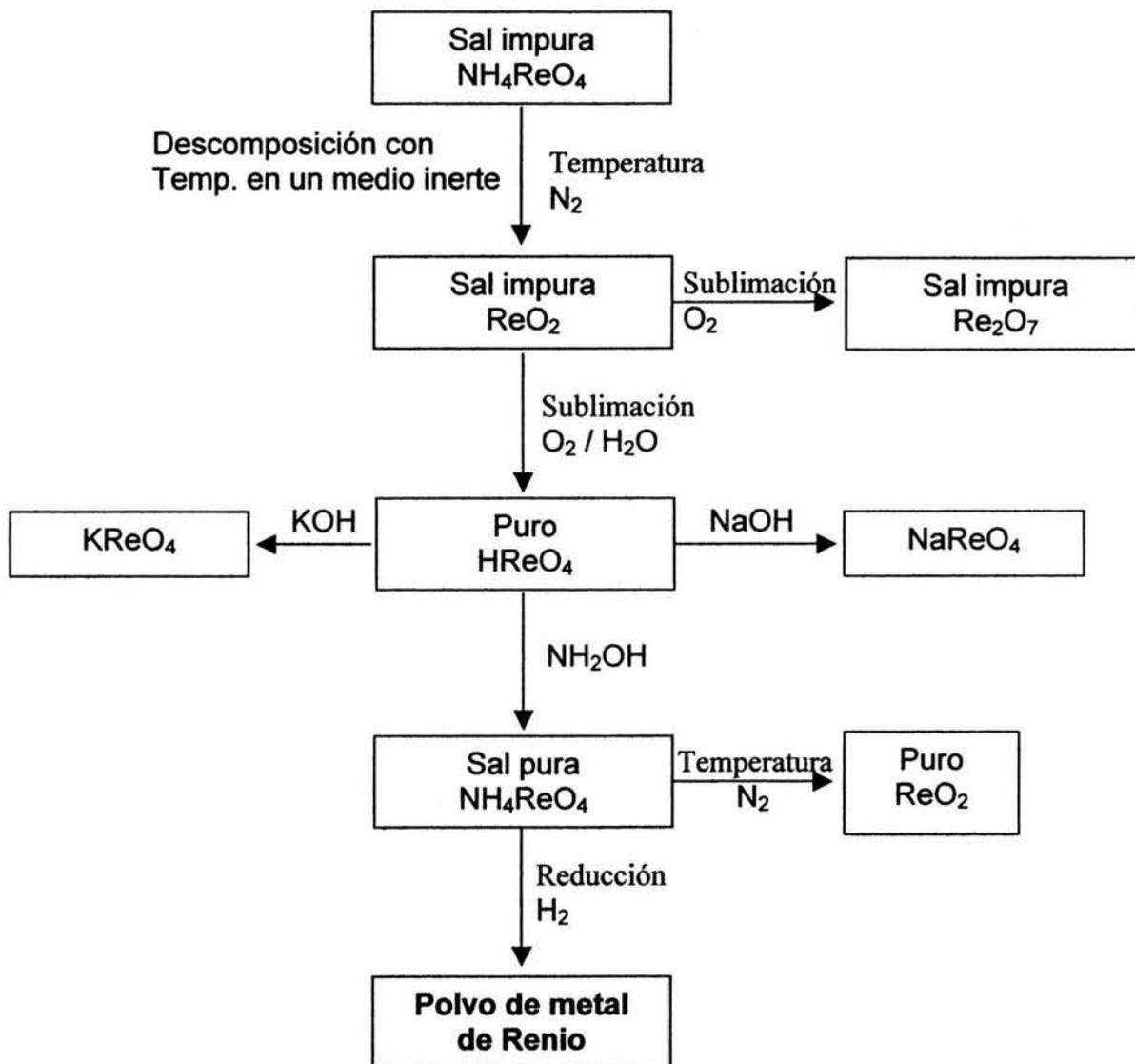
**Tabla No. 8 Propiedades físicas del Re grupo VIIb. [14]**

	Masa atómica	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Pto. Fusión °C	Pto. Ebullición °C
Re	186.2	21	3180	5870
ReO <sub>2</sub>	218.2	11.4		
ReO <sub>3</sub>	234.2	6.9	160	
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	484.39	6.103	300	360

ReO <sub>4</sub>	250.2		150	
ReCl <sub>3</sub>	292.56		727	827
ReS <sub>2</sub>	250.33	7.506		
Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	596.85	4.866		



**Figura No. 4** Diagrama de flujo para la obtención de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> a partir de MoS<sub>2</sub>. [14]



**Figura No. 5** Diagrama de flujo para la obtención de Re metálico a partir de la sal impura de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . [15]

## **I.8. FISICOQUÍMICA DE LOS PROCESOS DE LIXIVIACIÓN**

Al analizar la posibilidad de extracción de Renio por la vía hidrometalúrgica se consideran las condiciones de lixiviación de la molécula de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), la cuál contiene dentro de su estructura cristalina (hexagonal) a la molécula de  $\text{ReS}_2$  también hexagonal.

El Re como otros metales no es afectado por el Oxígeno o el aire.

Se estudiaron las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema Re-Mo-S- $\text{H}_2\text{O}$  a (25, 100, 150, 230 y 250°C), considerando las condiciones teóricas de corrosión, inmunidad y pasivación de Re (Pourbaix M., 1966). De acuerdo con esos diagramas de equilibrio se observa que es posible tener en solución al ión perrenato ( $\text{ReO}_4^{1+}$ ), limitando el área por  $\text{ReO}_2$  y  $\text{ReO}_4$  desde un pH de 2 a 14, (Ver Figura No. 6) por lo cual se favorece el uso de soluciones alcalinas para tener el ión perrenato en solución bajo condiciones menos oxidantes, que al bajar el pH.

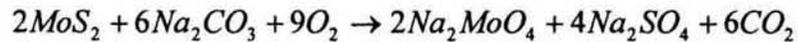
En presencia de Oxígeno disuelto, el Re es oxidado a ácido perrénico, a pH entre 0 y 1 a partir de 100°C; sin embargo, es posible obtener el ión perrenato a temperatura ambiente a cualquier valor de pH, pero la velocidad de reacción es muy lenta, esto no se puede apreciar en los diagramas de Pourbaix, por esta razón la temperatura de lixiviación fue de 230°C.

La oxidación de Re compactado es rápida en la presencia de soluciones de peróxido de hidrógeno, soluciones alcalinas y/o soluciones ácidas oxidantes ( $\text{HNO}_3$  concentrado, saturado con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), soluciones de nitritos, nitratos o peróxidos de metales alcalinos y soluciones de ácido nítrico.

Además el ácido sulfúrico concentrado también disuelve al Re, pero más lentamente. [28, 29]

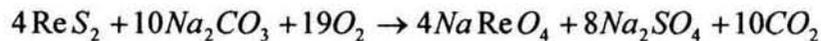
### **I.8.1. REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA LIXIVIACIÓN DEL MINERAL MOLIBDENITA**

En el proceso de lixiviación que describe el comportamiento del Mo, el carbonato de sodio descompone a la Molibdenita de acuerdo a la siguiente reacción:



el producto es un molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) soluble en agua.

De manera simultánea en el proceso de lixiviación del Re, el carbonato de Sodio lo convierte a perrrenato de sodio ( $\text{NaReO}_4$ ) también soluble en agua, de acuerdo a la reacción:

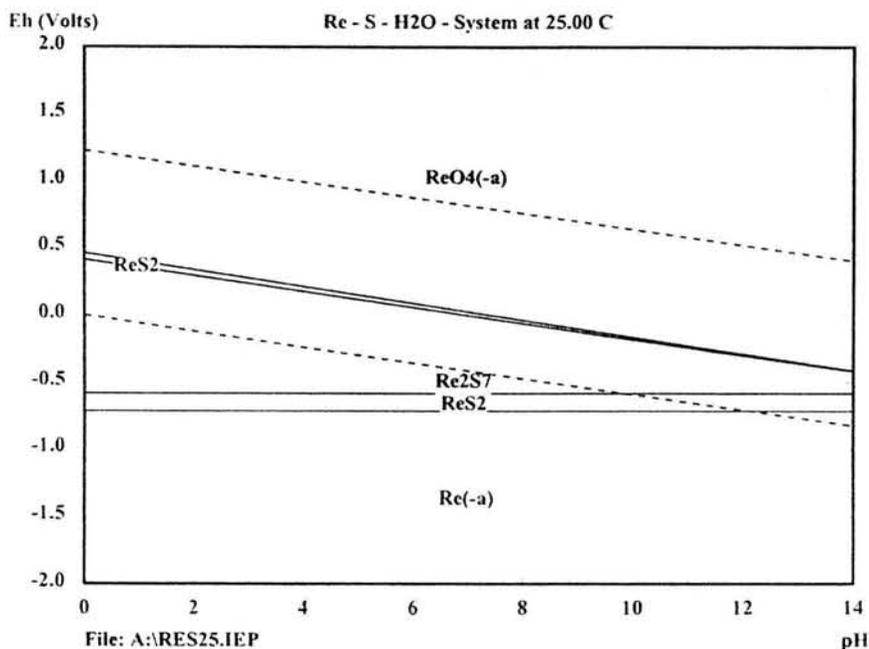


### **I.8.2. ESTABILIDAD EN SOLUCIÓN DE LAS ESPECIES PRESENTES**

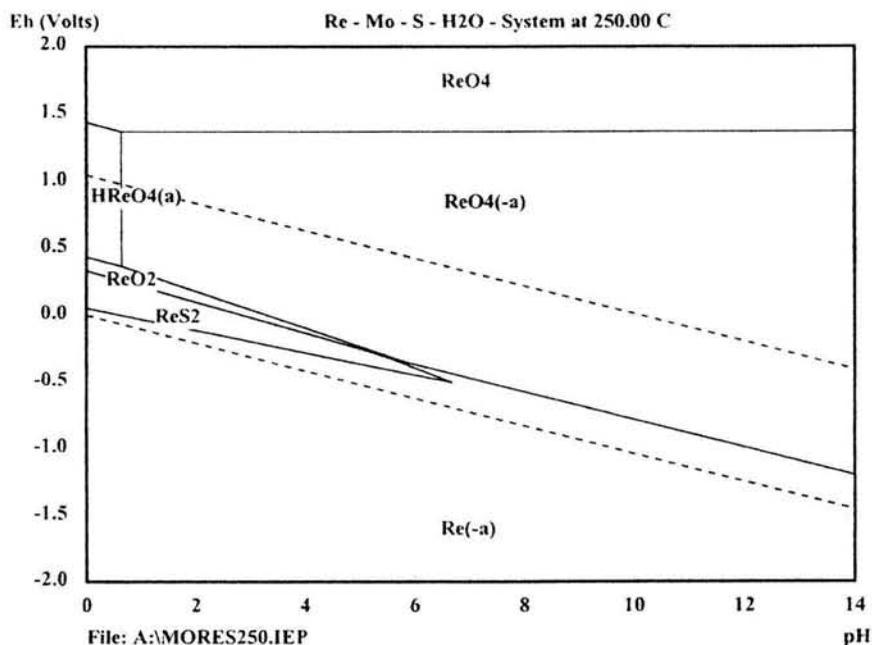
Los datos termodinámicos se usan para predecir las condiciones que favorecen un proceso de lixiviación, la forma apropiada para conjuntar dichos datos es a través de un diagrama de potencial de oxidación - reducción contra pH (diagramas de Pourbaix); en el cual se pueden incluir datos para reacciones puramente químicas y para las de tipo electroquímico. [18].

#### **Diagramas de Pourbaix.**

Son diagramas de equilibrio termodinámico y electroquímico, en donde se observa la variación del potencial de oxidación en función del potencial de Hidrógeno a temperatura constante.

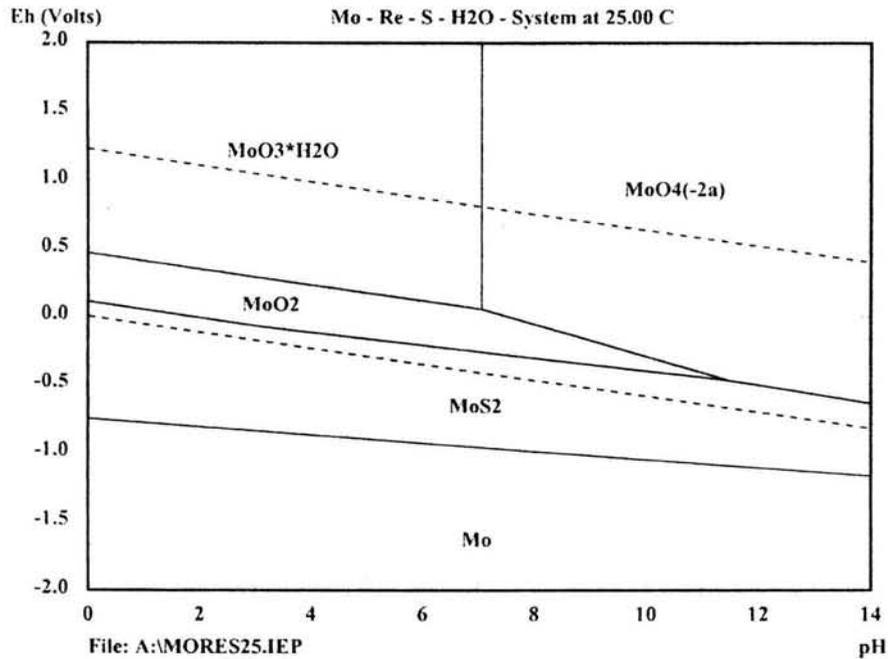


**Figura No. 6** Diagramas de Pourbaix para el sistema Re-Mo-S-H<sub>2</sub>O, a 25°C.

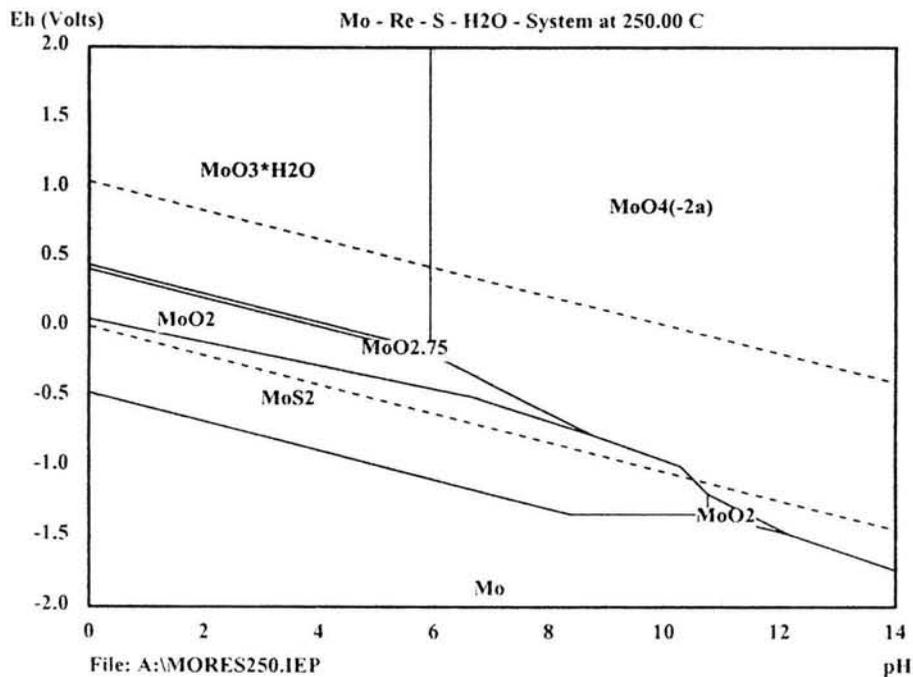


**Figura No. 7** Diagramas de Pourbaix para el sistema Re-Mo-S-H<sub>2</sub>O, a 250°C.

Las zonas de estabilidad en el diagrama a 250°C son las mismas que las del diagrama a 25°C a excepción de  $\text{Re}_2\text{S}_7$  y aparecen  $\text{HReO}_4(\text{a})$ ,  $\text{ReO}_2$  y  $\text{ReO}_4$ . La región seleccionada para obtener el ión perrenato es:  $\text{pH}=10$  y  $E_{\text{H}}=-0.7$  V. A la temperatura de 250°C, el potencial de oxidación es menor que a 25°C además de que se favorece la velocidad de reacción.



**Figura No 8** Diagramas de Pourbaix para el sistema Mo-Re-S-H<sub>2</sub>O a 25°C.



**Figura No 9** Diagramas de Pourbaix para el sistema Mo-Re-S-H<sub>2</sub>O a 250°C.

Se observa que en ambos diagramas la lixiviación es posible a  $\text{pH} > 7$ , a 250°C el área de MoS<sub>2</sub> se reduce hasta un pH de 11, obteniendo después MoO<sub>2</sub>. A la

temperatura de 250°C,  $E_H = -0.6$  V que es menor que a 25°C  $E_H = -0.1$  V a pH=10, además de que se favorece la velocidad de reacción.

Los diagramas de Pourbaix contienen mucha información en forma concisa. Proporcionan rápidamente información, que algunas veces no puede obtenerse a partir de la serie electromotriz: reactividad, análisis, corrosión, etc.

La acidez o la alcalinidad del medio es de gran importancia, sobretodo cuando alguno de los iones del agua ( $\text{OH}^-$  ó  $\text{H}^+$ ) está involucrado en la reacción, sino también cuando el medio puede determinar la existencia de una o más especies participantes en ésta. Varias sustancias reaccionan química y electroquímicamente sin permitir el estudio separado de éstas, en un diagrama E-pH se consideran simultáneamente todos los equilibrios que tienen lugar.

La mayoría de sus usos están enfocados a la predicción de la dirección espontánea de una reacción.

Desde el punto de vista del beneficio de minerales también es muy importante la información brindada por los diagramas de Pourbaix, en los cuales pueden considerarse los equilibrios mineral-agua-colector y mineral-agua-oxidante, para obtener información adecuada sobre las condiciones de flotación y sobre la selección y el comportamiento electroquímico del colector, así como sobre las **condiciones de lixiviación** y la selección del reactivo lixivante (oxidante), respectivamente.

Conociendo todos los equilibrios posibles entre un metal y el agua, podemos saber la tendencia del metal ante un conjunto de condiciones de potencial y pH dados, es decir la tendencia del metal a formar óxidos, hidróxidos, disolución o pasivación en estas condiciones.

Los diagramas de Pourbaix están referidos a 25°C, sin embargo es posible construirlos a altas temperaturas.

La limitante principal de estos diagramas es que no consideran la cinética de las reacciones, es decir, no proporcionan información acerca de la velocidad a la cual ocurren éstas. [19]

### 1.8.3. CINÉTICA Y FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN PROCESOS DE LIXIVIACIÓN

La rapidez con que ocurren las reacciones en procesos heterogéneos (como la lixiviación de menas en medio ácido), depende de los mecanismos que controlan dicho sistema, la etapa más lenta es la que controla el proceso y generalmente ésta involucra difusión. Sin embargo en la mayoría de los sistemas heterogéneos existe más de una etapa de control, se consideran dos etapas principales de control [20, 21].

**Primera etapa:** Aquella que involucra la difusión de los reactivos hasta la superficie de reacción, a través de una capa de difusión (la concentración del reactivo disminuye cuanto más cerca está de la superficie de reacción). La velocidad de esta etapa se puede evaluar por medio de la primera ley de Fick en forma unidireccional ( $x$ ), esta ley se expresa como:

$$(\partial n / \partial t) = -D_B A (\partial C_B / \partial X) \quad (1)$$

con:

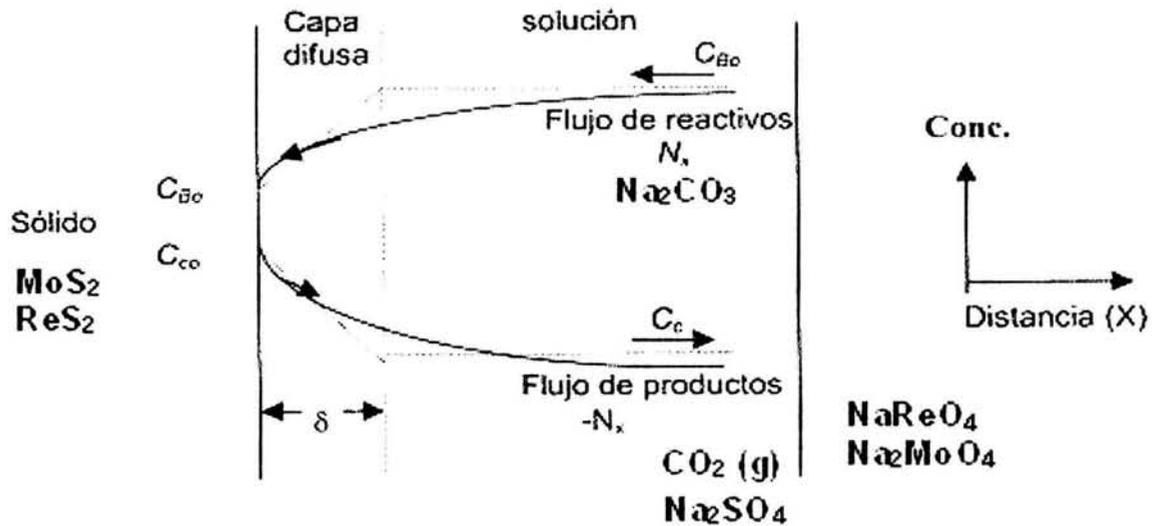
$n$  = Número de moles fluyendo a través del área de contacto

$D_B$  = Coeficiente de difusión

$C_B$  = Concentración de la especie B en el seno de la solución

$A$  = Área de contacto

Del modelo de Nernst, el cual propone que la concentración ( $C_B$ ), cambie linealmente con la distancia en la capa límite ( $\delta$ ) y permanezca constante en la solución (líneas punteadas), como se observa en la figura No.10.



**Figura No. 10** Variación de la concentración de reactivos y de productos a través de la capa límite [22].

se obtiene la siguiente expresión:

$$(\partial C_B / \partial x) = -(C_B - C_{Bo}) / \delta \quad (2)$$

y al sustituir en la ecuación (1) se deriva la siguiente fórmula:

$$(\partial n / \partial t) = -D_B \cdot A \cdot (C_B - C_{Bo}) / \delta \quad (3)$$

En analogía, la etapa de difusión de los productos puede ser descrita en forma similar, de la cual, se deduce la expresión de la primera ley de Fick para difusión de productos:

$$(\partial n / \partial t) = -D_p \cdot A \cdot (C_c - C_{co}) / \delta \quad (4)$$

$C_{co}$  = Concentración de la especie C en la intercara

$C_c$  = Concentración de la especie C en el seno de la solución

$D_p$  = Coeficiente de difusión de productos

De las ecuaciones (3) y (4), se deduce que la velocidad de difusión es directamente proporcional a la concentración de las especies, el área interfacial y el espesor de la capa límite ( $\delta$ ); de acuerdo con este principio, se puede incrementar la velocidad de lixiviación en un proceso hidrometalúrgico con

pequeños tamaños de partícula (mayor área interfacial) y fuerte agitación para reducir el grosor de la capa límite (del orden de 0.5 mm. a 0.01 mm. con estas condiciones), lo que incrementa la velocidad de lixiviación en el orden de 50 veces, y a su vez, enfatiza la importancia de la agitación en la práctica de la lixiviación. Wadsworth [20] menciona el hecho de que la velocidad de agitación puede ser eliminada como variable dentro de un estudio de cinética cuando las velocidades de agitación son grandes.

El coeficiente de difusión se puede incrementar por ser dependiente de la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{(-E_a/RT)}$$

$D_0$  = Constante propia del sistema

R = Constante de los gases

T = Temperatura absoluta

$E_a$  = Energía de activación para el proceso (si  $E_a > 20$  kJ/mol, el sistema está controlado por difusión o si  $E_a > 40$  kJ/mol, el sistema está controlado por reacción química).

Las reacciones que ocurren en soluciones deben seguir una secuencia de etapas, estas son:

1. Difusión de los reactivos para ponerse en contacto
2. Reacción de los reactivos entre sí
3. Difusión de los productos para separarse una vez que se han formado

**Segunda etapa:** Transporte de productos. Generalmente esta etapa no controla la cinética de un proceso, salvo en los casos en que se forme un producto insoluble sobre la superficie de reacción.

El modelo de Nernst se limita a casos donde la cantidad de solución es grande y cuando aparecen situaciones de flujo turbulento y/o estado inestable.

La introducción de la constante, coeficiente de transferencia de masa ( $K_m$ ) ayuda a cuantificar la velocidad de difusión al auxiliarse en propiedades definidas por la

dinámica de fluidos y auxiliándose en los números adimensionales como el de Reynolds (Re), Sherwood (Sh) y Schmidt (Sc) entre otros.

La primera ley de Fick involucrando esta constante se expresa como:

$$(\partial n/\partial t) = K_m (C_b - C_s) / \delta$$

$C_b$  = Concentración de la especie reaccionante en el seno de la solución

$C_s$  = Concentración en la superficie de reacción

y  $K_m$  puede escribirse en términos de las condiciones del proceso, por ejemplo para partículas esféricas en gran cantidad de solución se tiene:

$$K_m = Sh \cdot D/d_p$$

Sh = número adimensional de Sherwood

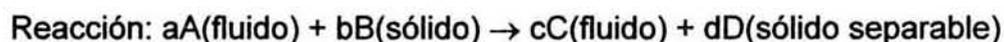
D = coeficiente de difusión global

$d_p$  = diámetro de la partícula

$$K_m = (2.0 + 0.6Re^{0.5} \cdot Sc^{0.333} \cdot D) / d_p$$

$$Sh = f(Re, Sc)$$

Wasworth y Sohn mencionan que los procesos heterogéneos generalmente tienen órdenes de reacción cercanos a uno [23]. Por otro lado se han desarrollado expresiones que relacionan el tamaño de partícula y la geometría de estas con la fracción reaccionada [23]; en estos casos, la velocidad de reacción es controlada por la superficie donde ocurre la misma, control por reacción química, Para el caso de partículas esféricas de radio inicial  $r_0$ , se deriva la expresión correspondiente:



### **Consideraciones:**

La velocidad de reacción en la intercara es mucho mayor que la velocidad de penetración del fluido en una partícula esférica.

### **Etapas controladoras:**

$$\text{Reacción química } N_R = -K_m f(CA^S)$$

Transporte de reactivo en el fluido:  $N_f = K_m \cdot (C_A^b - C_A^*)$ .

Rapidez de consumo de B = (factor estequiométrico  $\alpha$ ) · (Rapidez de consumo de A).

La ecuación de balance general es:  $d/dt = (C_B V) = \alpha (N_A \cdot A)$

con  $C_B = (\rho_B / PM_B)$

Si la reacción química controla  $N_A = K_m \cdot C_A$ , si es de primer orden =  $K_m \cdot C_B$

Si el transporte de A controla en el fluido:

$$N_A = N_f = K_m \cdot (C_A^b - C_A^*)$$

$$N_A = N_f = K_m \cdot C_A^b$$

Para una esfera el volumen es  $V = 4/3 \pi r^3$  y área =  $4\pi r^2$

$$d/dt (4/3 C_B \pi r^3) = -\alpha 4\pi r^2$$

$$4/3 \pi 3 r^2 C_B^* dr/dt = -\alpha 4\pi r^2$$

simplificando se tiene:

$$C_B \cdot dr/dt = -\alpha N_A$$

Si la reacción química controla,  $N_A = N_B = K_m \cdot C_B \rightarrow C_B \cdot dr/dt = -\alpha K_m C_B$ , separando variables e integrando desde  $r = R_0$  (radio inicial) a  $r = 0$  (radio final) y tiempo  $t = 0$  a tiempo  $t = \tau$ , la expresión final para consumo total de partículas es:

$$\tau = [(R_0 \cdot C_B) / (\alpha \cdot K_m \cdot C_A^b)].$$

Existen modelos que involucran a la cinética y fenómenos de transporte para otro tipo de geometrías, así como a reacciones de orden superior; pero el desarrollo de estos modelos no es el propósito de este trabajo, Levenspiel [24] desarrolla los aspectos teóricos para modelos que involucran otras geometrías.

De acuerdo al modelo de núcleo decreciente, si la etapa controlante es la difusión a través de la capa del producto, la siguiente ecuación está dada por Geogiou y Papangelakis [25], la cual describe el control difusivo como sigue:

$$\frac{t^+}{\sigma^{-2}} = 1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha) \quad (1)$$

en donde  $t$  y  $\sigma$  están dadas por las siguientes ecuaciones.

$$t^+ = \left\{ \frac{bkC_{A.E}.Ag}{m.FgVg} \right\} t \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{R_p}{3} \left\{ \frac{3k(1-\varepsilon)Ag}{2DeFgVg} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

donde :

**Tabla No. 9** Nomenclatura [25]

<b>Simbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
$C_{AE}$	Concentración del fluido reactante	mol
$F_g$	Factor geométrico del grano	Adimensional
$A_g$	Área de superficie externa	cm <sup>2</sup>
$V_g$	Volumen de grano	cm <sup>3</sup>
$R_p$	Radio de la partícula	≤ 70 μm
$\varepsilon$	Porosidad	0.691
$k$	Constante de rapidez de reacción	mol / (m <sup>2</sup> *min)
$b$	Factor estequiométrico	1
$m$	Densidad molar de las partículas del sólido	0.037 mol / cm <sup>3</sup>

# **CAPÍTULO II**

## II.1. CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL

La Mina "La Caridad" está localizada en el Estado de Sonora, a 15 km. al sureste de Nacozari, 264 km. al noreste de Hermosillo, capital del Estado de Sonora, y aproximadamente a 125 km. al sur de la ciudad de Douglas, Arizona, E.U.A. El depósito de la Caridad es un pórfido cúprico que se encuentra en la parte más alta de la Sierra de Juriquipa a 2000 m.s.n.m., en el distrito de Nacozari. [10]



**Fig. 11** Ubicación geográfica de la mina "La Caridad". [10]

## GEOLOGÍA

La mina "La Caridad" pertenece a la zona metalogenética de los pórfidos cupríferos del sur de Arizona y se clasifica dentro de los yacimientos de tipo porfirítico de Cu y Mo, se formó hace 52 a 55 millones de años aproximadamente, a finales del Cretácico y principios del Terciario. Las rocas pre-minerales están constituidas por rocas ígneas intrusivas como: diorita, andesita, diorita de cuarzo, grano diorita, pórfido de monzonita y pegmatitas.

Las rocas pos-minerales están representados por tobas riolíticas y conglomerados de edad Terciaria Superior.

Los sulfuros primarios presentes en “La Caridad” son Pirita, Calcopirita y en menor grado Molibdenita, alojados en las siguientes formas:

1. Diseminados en las rocas
2. En dos sistemas de vetillas de Cuarzo, casi verticales.
3. Como cementantes de los cuerpos de brechas y
4. Alojados en las pegmatitas

Un gran porcentaje de la mineralización fue controlada por el sistema de fracturas noreste – suroeste con echados de 60° al SW a verticales que debido al espacio tan corto entre vetillas permitieron una diseminación casi total en la roca.

La zona de enriquecimiento secundario coincide con el cuerpo principal que deberá explotarse y consiste de una masa tabular de Calcocita, concentrada a la profundidad por procesos secundarios a partir de la mineralización hipogénica. [10, 11].

### **II.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL CONCENTRADO DE MoS<sub>2</sub>**

El concentrado de MoS<sub>2</sub> que se utilizó para el trabajo experimental fue de 3.6 kg (base seca), del cual se tomó una muestra representativa de 100 g para cribarla y hacer la clasificación por tamaños. Antes de cribarlo, se homogenizó el material y se realizaron varios cuarteos con el objetivo de tener una muestra representativa de la cual se tomaron varias muestras para los estudios en el laboratorio. (Análisis Químicos cuantitativo: MEB, mineralogía, Difracción de rayos X, Fluorescencia, ICP).

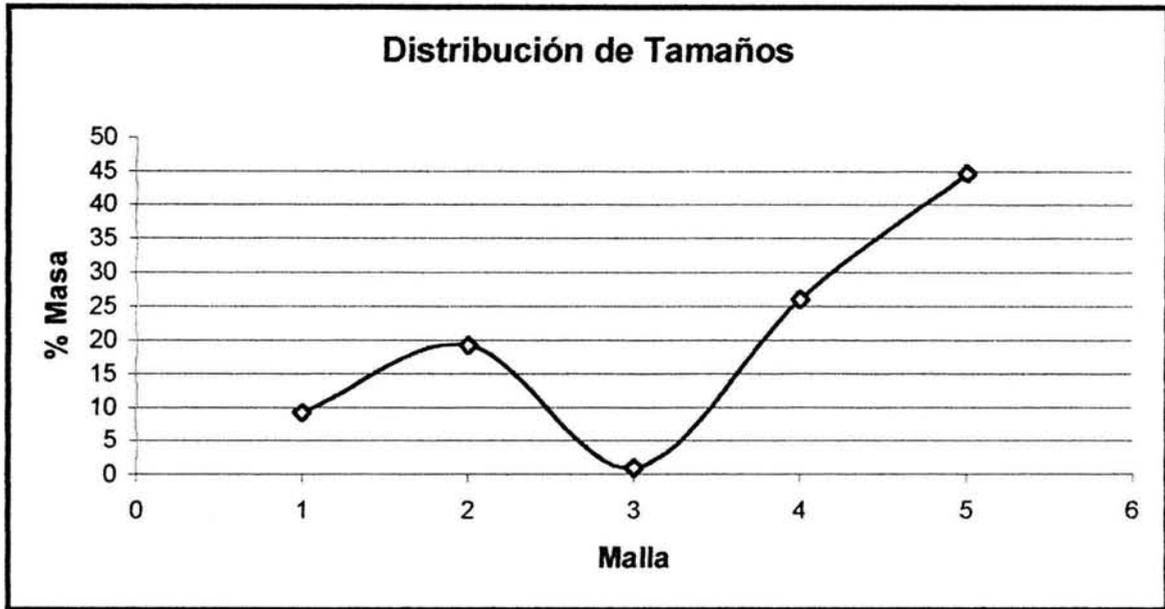
La función primaria de la precisión del análisis de distribución de partículas es obtener datos cuantitativos acerca del tamaño y distribución de las partículas en el

material. Sin embargo, el tamaño exacto de una partícula irregular no se puede medir. Los términos longitud, ancho, espesor o diámetro tienen poco significado porque se pueden determinar muchos valores diferentes para esas cantidades. Los datos registrados de cualquier análisis de tamaños, se deben acompañar, cuando sea posible, de alguna observación que indique la forma de las partículas.

Para el análisis de cribas, se utilizaron 100 g del material, el cual pasa a través de una serie de cribas (Tyler) cada vez más cerradas, en donde se pesa la cantidad que se colecta sobre cada criba para determinar el porcentaje en peso de cada fracción de tamaño, y para esta clasificación se utilizó un sistema de cribas vibratorias. [16]

**Tabla No. 10** Resultados de la prueba de clasificación de tamaño de partícula.

<b>Malla Tyler</b>	<b>% Masa</b>	<b>Tamaño de abertura nominal (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
+150	9.1812	106
-150+200	19.2178	75
-200+250	0.9717	69
-250+325	25.9796	50
-325	44.6497	45

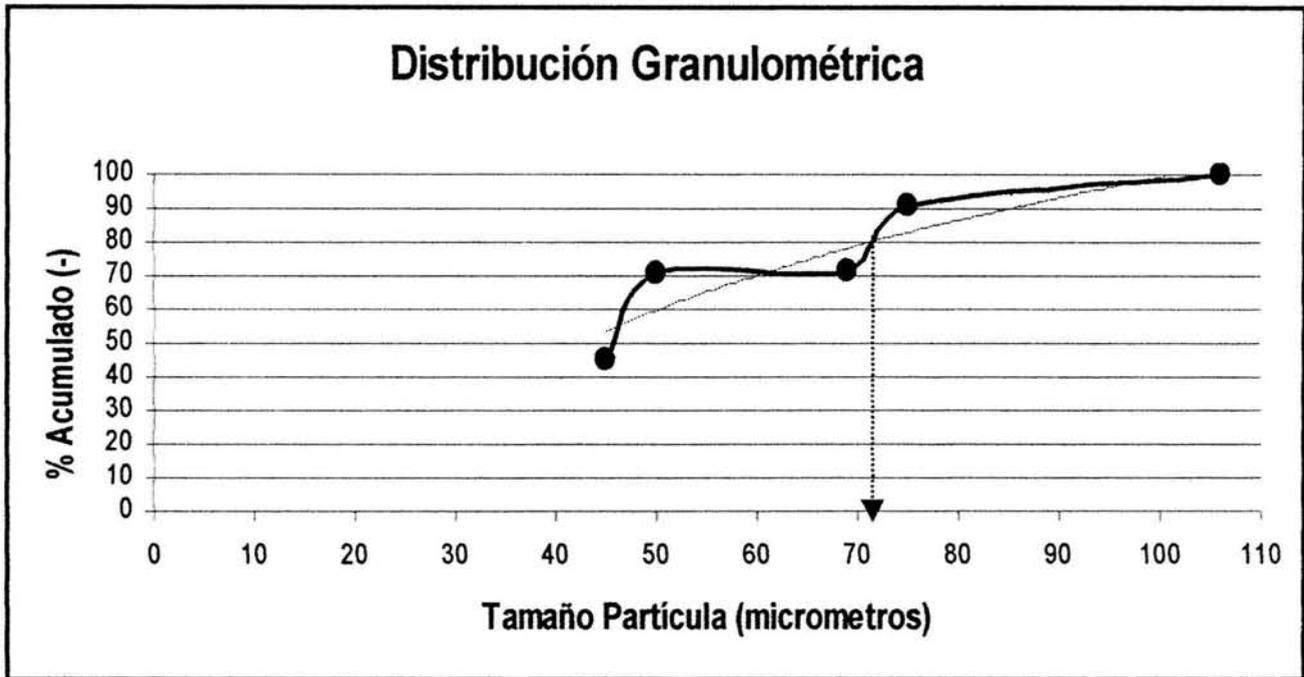


**Gráfica No. 3** Variación del porcentaje en masa en función del tamaño de partícula.

En esta gráfica se muestra la distribución del %Masa, en donde se observa que más del 40% pasa la malla 325, por lo que el tamaño de partícula promedio es de 45  $\mu\text{m}$ .

**Tabla No. 11** Clasificación granulométrica

Malla Tyler	Tamaño partícula $\mu\text{m}$	Peso g	% Masa	% Acum. (-)	% Acum. (+)
+150	106	9,1812	9,1812	100	9,1812
-150+200	75	19,2178	19,2178	90,8188	28,399
-200+250	69	0,9717	0,9717	71,601	29,3707
-250+325	50	25,9796	25,9796	70,6293	55,3503
-325	45	44,6497	44,6497	44,6497	100
		$\Sigma = 100 \text{ g}$	$\Sigma = 100 \%$		



**Gráfica No. 4** Distribución granulométrica del concentrado de MoS<sub>2</sub>.

En esta gráfica se muestra la distribución del tamaño de partícula contra el % acumulado (-), en donde se puede observar que más del 80% del acumulado tiene un tamaño de partícula aproximado de 72  $\mu\text{m}$ . El  $k_{80}$  representa el tamaño de partícula al que el 80 % de la distribución granulométrica es menor a ese tamaño.

- **Análisis Químico Cuantitativo del Concentrado de Molibdenita por ICP** (Plasma de Inducción Acoplado)

**Tabla No. 12** Resultados de los Análisis Químicos por ICP

Elemento	Composición (%)
Mo	58
S	38
Cu	0.3
Fe	0.33
Re (ppm)	340
Zn	0.16
Bi	0.006

- ***Propiedades Cristalográficas y Asociaciones de la MoS<sub>2</sub>***

La Molibdenita cristaliza en el sistema hexagonal con un peso específico de 4.73 y dureza de Mohs de 1 – 1.5.

Los cristales son a veces curvos y presentan extinción ondulante.

Color y pleocroismo: blanco grisáceo, más claro que el grafito. Pleocroismo fuerte de blanco puro a gris azulado. [17].

**Asociaciones frecuentes:**

Casiterita SnO<sub>2</sub>

Wolframita (Fe, Mn)WO<sub>4</sub>

Blenda ZnS

Cubanita CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Galena PbS

Pirita FeS<sub>2</sub>

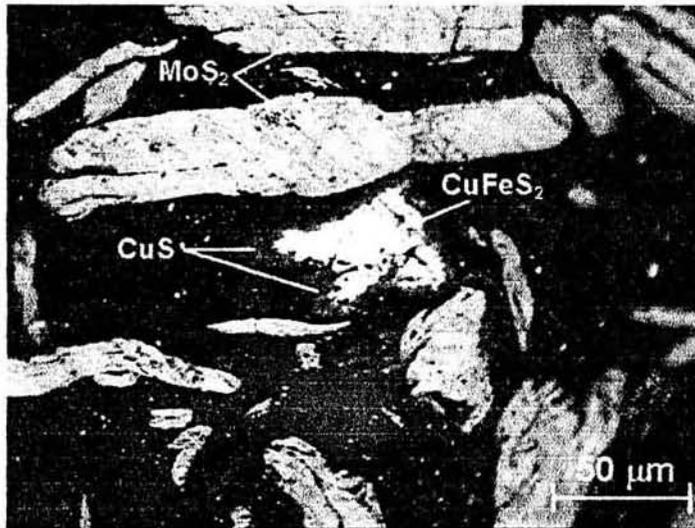
Calcopirita CuFeS<sub>2</sub>

Covelita CuS

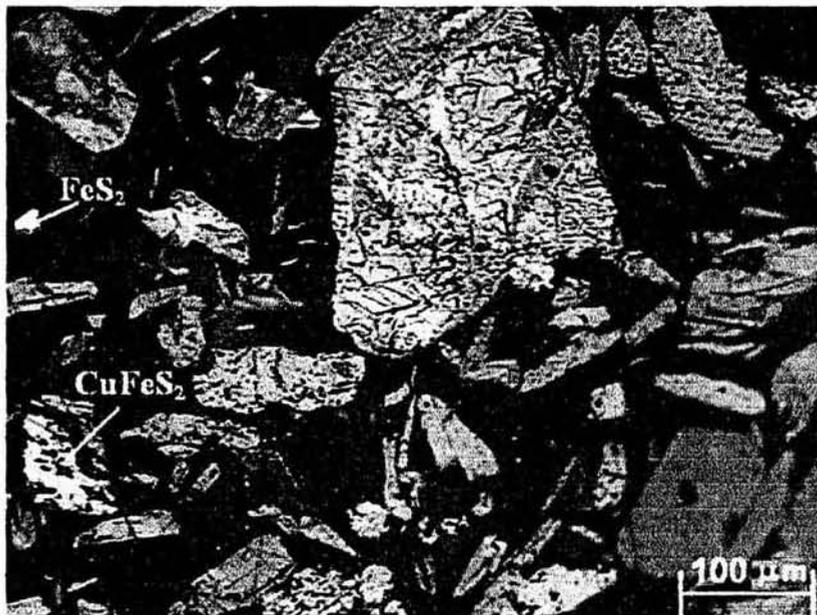
Magnetita FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- ***Análisis en el Microscopio de Polarización***

Por medio del microscopio de polarización sólo se pudieron observar en muy pequeñas cantidades (1-3%): Pirita (FeS<sub>2</sub>), Calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y Covelita (CuS), y los demás eran cristales del concentrado de Molibdenita (MoS<sub>2</sub>) (Figs. 12 y 13). Además en MEB se pudo comprobar el tamaño de partículas que van desde 10 µm para Pirita y Covelita, de 10 a 50 µm para la Calcopirita y de 3 hasta 150 µm para los cristales de Molibdenita. (Figs. 14, 15 y 16)

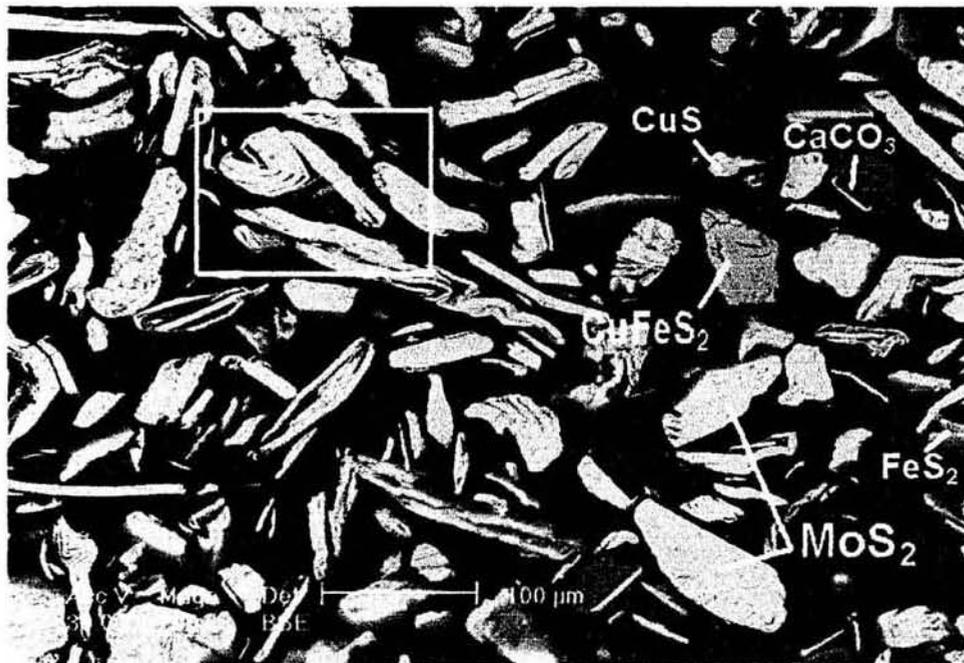


**Figura No. 12** Fotomicrografía del microscopio petrográfico de luz polarizada, a 50 X de aumento sin luz polarizada. Se observan cristales de Molibdenita alargados, de Calcopirita y Covelita en forma rectangular.

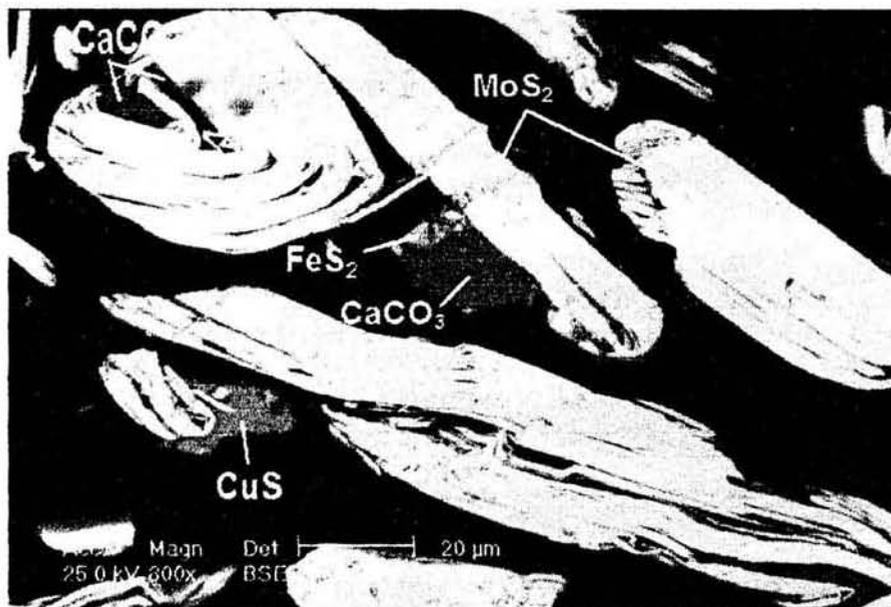


**Figura No. 13** Fotomicrografía del microscopio petrográfico de luz polarizada, a 20 X de aumento sin luz polarizada. Se observan cristales de Molibdenita, Pirita y Calcopirita.

- **Análisis en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)**



**Figura No. 14** Fotomicrografía del concentrado de Molibdenita, a 200X, en MEB, por EDX, en la cual se observan Calcita, Calcopirita, Pirita, Covelita y en su mayor parte cristales alargados de Molibdenita.

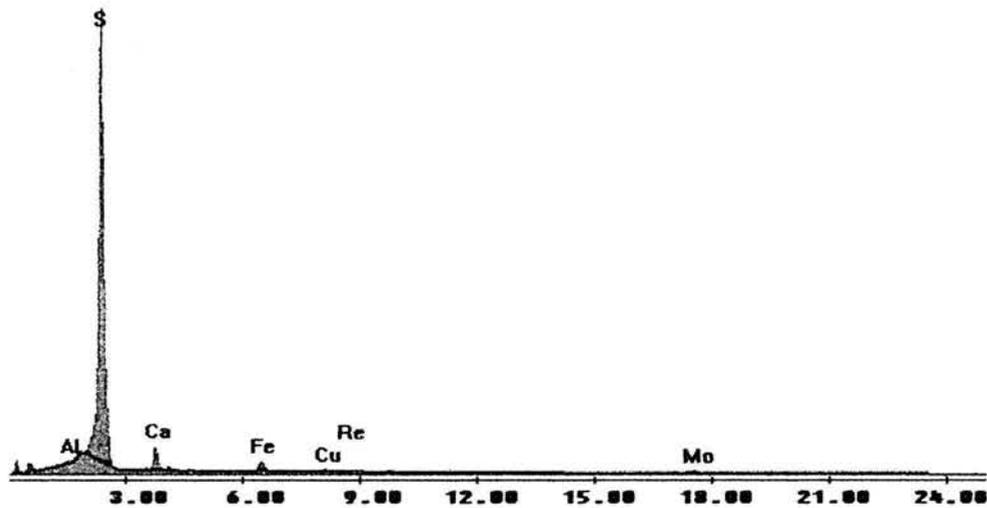


**Figura No. 15** Se observa un área de la Fig. anterior, a 800X, bajo las mismas condiciones. Se encuentran Pirita, Calcita y Covelita. En la parte superior izquierda se presenta un cristal de Molibdenita con inclusiones de Calcita y Pirita, las cuales están encapsuladas.

Por la pequeña concentración de Re no es posible detectarlo por EDX.

Untitled:1

Label A: const\_01 partícula de molibdenita laminar



**Figura No. 16** Espectro de fluorescencia de Rayos X en MEB, en donde se observan los elementos presentes. El espectro indica la presencia de Mo, Re, Cu, Fe, Al y una gran cantidad de azufre en un área de 5 micrómetros.

## II.2. ANÁLISIS QUÍMICOS DEL CONCENTRADO DE $\text{MoS}_2$

### II.2.1. ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 y 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å).

La longitud de onda de algunos rayos X es aproximadamente igual a la distancia entre planos de átomos de sólidos cristalinos. Cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de difracción, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones. El dispositivo que produce éste fenómeno se llama rejilla de difracción. Para que un rayo X que incide sobre una estructura

cristalina produzca un rayo difractado, se debe necesariamente que cumplir la Ley de Braga, las condiciones de Lawe y el haz pertenece a la esfera de Ewald. [26].

**Tabla No. 13** Resultados del Análisis por Fluorescencia

<b>Compuesto</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	0.684
Al	0.0968
CaO	0.333
K	0.0497
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.477
MoS <sub>2</sub>	57.1
SO <sub>3</sub>	41.1
Cl	0.129

*Nota:* En este método de análisis el Re, no fue identificado por presentarse en trazas.



## II.2.2. ANÁLISIS POR MEB

### Algunas aplicaciones del MEB:

Desde su comercialización en 1965 por la compañía Cambridge Scientific Instrument el MEB (microscopio electrónico de barrido) es una herramienta utilizada en diversos campos de la investigación científica como en: [27].

- 1. Biología:** Donde se utiliza por ejemplo para el estudio taxonómico del polen, esporas, morfología de dientes, microbiología (bacterias), micropaleontología, etc...
- 2. Geología:** Donde es básico para la identificación de minerales por medio de la determinación de su composición química. Cuyo empleo es útil en petrología o en vulcanología. Así por ejemplo ayuda a determinar la evolución de un posible evento de erupción a través de la determinación del tipo de minerales que arroja el volcán en un momento dado.
- 3. Metalurgia:** Donde representa una herramienta indispensable en el estudio de microestructuras en aleaciones metálicas, productos de corrosión, determinación de causas de fallas y fracturas, réplicas, segregación de elementos químicos, determinación de composición química en inclusiones y estudios de corrosión metálica por bacterias entre otras aplicaciones.

### *¿Qué es y para que se utiliza el microscopio electrónico de barrido?*

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento cuyo funcionamiento se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, usando un haz de electrones cuyo diámetro es disminuido por medio de lentes electromagnéticas, es decir por campos magnéticos formados por el paso de corriente a través de solenoides. Después el haz de electrones interacciona con la muestra generando varios tipos de señales que son colectadas por un detector

específico para cada una de ellas y que produce por último una imagen en el monitor de T.V.

Por ejemplo la señal de electrones secundarios produce una imagen de la topografía de la superficie del espécimen.

El MEB es un equipo versátil usado para el análisis microestructural de objetos sólidos (biológicos, cerámicos, metálicos, plásticos, etc.)

Actualmente en el MEB generalmente se obtienen entre 3 nm a 4 nm de resolución y es posible examinar especímenes con aumentos desde 10X hasta 300,000X. Además, como resultado de su gran profundidad de campo, produce una imagen de apariencia tridimensional.

En general cualquier material sólido libre de agua y aceite, puede ser observado en un MEB, el requisito fundamental es que la muestra sea conductora y si no lo es, sea recubierta con una película delgada (0.5 nm a 10 nm) de algún material conductor como: grafito, oro, plata o platino.

Las características principales que se pueden conseguir del estudio de un espécimen por medio del MEB, consiste en: observación de la topografía superficial (textura, relieve, poros, inclusiones, límites de grano, etc.), tamaño de micropartículas (desde menos de un micrómetro), grosor de películas delgadas depositadas en una matriz específica, determinación de la composición química en inclusiones y distribución de la concentración espacial (segregación) de elementos químicos en una muestra heterogénea ya sea por perfil de línea o mapeo. En este último punto se requiere el uso de detectores que miden la energía o la longitud de onda de los rayos "X" producida en una zona localizada de la muestra, estas técnicas son conocidas como EDX y WDX de rayos "X" respectivamente.

### **PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS:**

*(Técnica de preparación de las muestras con resina, para el análisis en el microscopio electrónico de barrido).*

Para poder empezar el análisis de las muestras por el MEB, primero se deben preparar sobre un molde de resina, por lo que esta técnica se describe a continuación:

Se tienen dos tipos de resinas, las de cristal y las araldita o epóxica (las cuales resisten más el polímero), estas resinas poseen ya su catalizador.

1. Se escoge un molde de una pulgada de diámetro y con una altura de un centímetro, este molde se cubre con un poco de aceite para evitar que la resina se pegue al molde.
2. Se prepara la resina en un molde y posteriormente se le agregan 9 gotas del catalizador y se mezclan para que pueda endurecer. (la relación de la resina y el catalizador es 1:1).
3. Una vez que se mezclan la resina y el catalizador, se inicia el vaciado del mineral, y se espera a que la muestra se endurezca.
4. Después de que la muestra endureció, hay que pulirla con una lija No. 400 (abrasivo), y posteriormente con una lija de 600 (a este proceso se le llama debastar). (silicon carbide powder grit 400 y 600, marca Buehler).
5. Posteriormente se realiza un pulido con un fieltro que va en el siguiente orden: 9 $\mu$ m, 6 $\mu$ m, 1 $\mu$ m y  $\frac{1}{4}$   $\mu$ c. (polishing Cloto, 40-7618 Texmet 1000 psa, 8" (20.3 cm PSA), marca Buehler).

Sobre el fieltro se colocan gotas de la pasta de diamante (diamond compound for metallorgraphy) y se utiliza un aceite para expandir toda la pasta y se empieza entonces a pulir en dirección contraria al giro del plato, y en cada pulido se va enjuagando para poder pasar al siguiente.

La pulidora Buehler tiene dos discos, aquí el pulido de la sección consiste en transformar la cara desbastada de la sección en un espejo, por medio de agentes pulidores que no ataquen más o muy poco a la superficie en cuestión. El pulido final es el de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , aquí la velocidad es menor que las anteriores por lo blando de la superficie del mineral.

6. Ya que se tiene la muestra perfectamente pulida, se puede entonces observar al microscopio de polarización marca Leitz, el cual tiene aumentos desde 4X hasta 125X, este microscopio se utiliza en minerografía y petrografía, para la descripción de minerales.

Una vez montada la muestra en el Microscopio Electrónico de Barrido, la imagen que se presenta en la pantalla es en blanco y negro por lo que los elementos con número atómico promedio Z, más altos tienen una tonalidad clara y los elementos con número atómico promedio Z, más bajos tienen una tonalidad oscura.

Para estas muestras se utilizó la técnica de electrones electro dispersados (BSE o EDX) a los cuales se les aplicó un potencial de 25 kV (voltaje de aceleración).

En este equipo el límite de detección es del 2% en peso, por lo que menos de un 2% no se puede tener una certeza de que sea ese el mineral buscado.

Considerando este dato se realizó un mapeo del concentrado  $\text{MoS}_2$  para localizar el Renio, pero debido a que es pequeña su proporción en el mineral en que se busca, no fue posible detectarlo. Otra técnica a emplear es el WDX, la cual nos arroja datos exactos, pero debido a que el laboratorio no cuenta con este detector por su alto costo, no se pudieron realizar las pruebas para el concentrado de  $\text{ReS}_2$ .

**Ver Figuras 14 y 15 (pág. 44)**

### **II.2.3. ANÁLISIS POR PLASMA (ICP)**

Para mediciones óptimas de emisión es esencial utilizar una elevada temperatura en la fuente de emisión. El Plasma de Inducción Acoplado (ICP), proporciona temperaturas aproximadamente de 10,000 °C. [28].

Una antorcha de plasma consiste de tres tubos concéntricos de cuarzo rodeados por una bobina de inducción conectada a un generador de radio frecuencia (RF). Se crea un campo magnético al aplicar una energía de RF a las bobinas de inducción que ioniza parcialmente una corriente de gas Argón que pasa a través de la antorcha. Esto resulta en la formación de plasma de muy alta temperatura en la punta de la antorcha.

Un flujo de Argón aparte transporta la muestra en aerosol, hacia el plasma donde ocurre la disociación de átomos neutros y excitados. La temperatura extremadamente alta del plasma, proporciona una excitación muy estable del analito, que resulta en bajos límites de detección y relativamente libre de interferencia química. La emisión del analito ocurre en una atmósfera de gas inerte Argón, lo que da lugar a una baja emisión de fondo y virtualmente libre de interferencia por ionización.

El uso del sistema ICP como fuente de emisión multielemento primero se realizó utilizando un sistema óptico policromado, con el que se obtuviera una alta detección de la muestra. El corazón, para un buen funcionamiento del sistema ICP, es el sistema óptico, el cual utiliza un monocromador de doble rejilla para cubrir un rango espectral de 170 a 900 nm. Las rejillas se manejan con una computadora que controla los pasos del motor digital, para asegurar que la exactitud y la selección de las longitudes de onda sean reproducibles.

El tiempo de muestreo es el tiempo total usado; es continuo y varía de 0.1 a 9.9 segundos. En la misma corrida es posible determinar varios elementos si utilizamos tiempos de muestreo más largos para obtener una precisión óptima, de esta forma puede obtenerse un buen funcionamiento analítico y exactitud analítica.

- **La Digestión por Microonda del Concentrado Molibdenita se realizó de la siguiente manera:**

Se pesaron:

Muestra #	Peso (g.)
1	0.5005
2	1.0047
3	2.0005

Todas las muestras fueron tomadas de una muestra representativa de un concentrado de Molibdenita.

Se preparó una solución de ácido nítrico saturada con clorato de potasio, se adicionaron 20 ml. aproximadamente a cada vaso de precipitados de 300 ml. que contenía el mineral previamente humedecido. Se colocaron en la parrilla cubiertos con un vidrio de reloj y se observó el desprendimiento de gases de color café pardo (probablemente vapores nitrosos NO<sub>2</sub>). En cuanto se agregó el ácido nítrico saturado al mineral, se tornó verdoso y comenzó el desprendimiento de gases.

Después de 20-40 minutos cesó la emisión de vapores, se retiró de la parrilla y se agregaron 10 ml. de ácido clorhídrico colocando nuevamente en la parrilla. Cuando se tuvo aproximadamente 10 ml. de solución en el vaso se enjuagaron las paredes y el vidrio de reloj y se colocaron otros 5 ml. de ácido clorhídrico. Al tener 5 ml. de solución se retiró de la parrilla, se diluyó y aforó a 100 ml. para analizarlo por ICP (plasma). Todos las pruebas se realizaron por triplicado obteniendo un valor promedio.

**Tabla No. 14** Resultados del análisis por ICP, tomando tamaños de partículas a -325 mallas, -150+200, y +150 mallas.

Muestra #	-325	Masa (g)	Volumen (ml)	Lectura (mg/l)	ppm (Re)
0.5 g.		0.5	100	2.23	446
1.0 g.		1	100	3.49	349
2.0 g.		2	100	7.11	355.5

Muestra #	-150+200	Masa (g)	Volumen (ml)	Lectura (mg/l)	ppm (Re)
0.5 g.		0.5	100	1.57	314

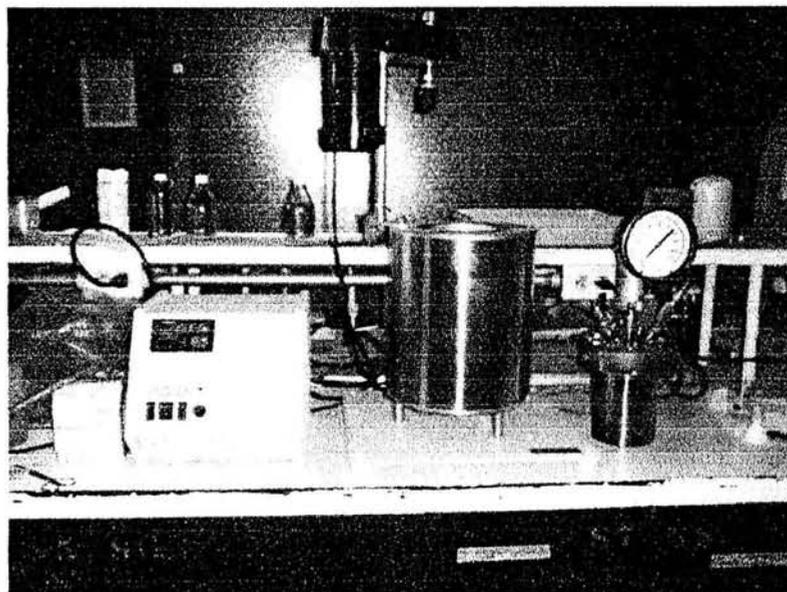
1.0 g.	1	100	3.93	393
2.0 g.	2	100	7.55	377.5

Muestra #	+150	Masa (g)	Volumen (ml)	Lectura (mg/l)	ppm (Re)
0.5 g.		0.5	100	1.49	298
1.0 g.		1	100	2.61	261
2.0 g.		2	100	5.55	277.5

**ppm de Re Promedio = 340**

### II.3. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

El equipo utilizado en los experimentos de la lixiviación es un Autoclave Pressure Reactor (Equipar) con capacidad de 1000 ml de solución, el sistema de agitación que puede llegar hasta 700 rpm, control de temperatura teniendo como máxima 350°C y sistema de presurización hasta 140 bar (2000 psig).



**Figura No. 17** Fotografía del Autoclave utilizado

Se colocó la muestra dentro del vaso con un porcentaje de sólidos del 30 %, se humedeció y se adicióno la solución lixivante.



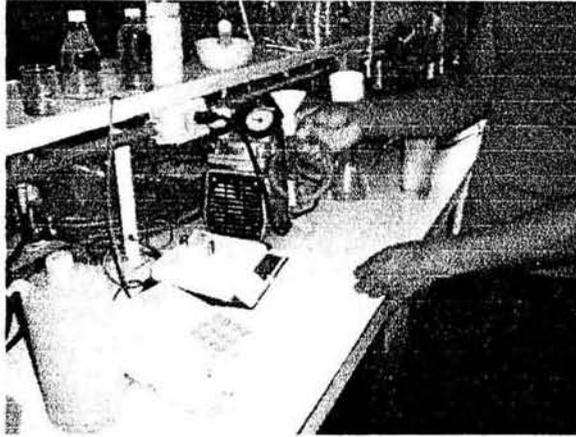
**Figura No. 18** Fotografía del vaso con mineral y solución lixivante

El vaso con la muestra y la solución se introdujeron dentro del autoclave, se aumentó la presión, la temperatura y la velocidad de agitación.



**Figura No. 19** Fotografía al momento de sellar el equipo.

Una vez que se alcanzaron las condiciones de trabajo mencionadas se tomaron muestras a los 10, 20, 30, 45 y 60 minutos y se filtraron las muestras para su análisis en el ICP.



**Figura No. 20** Fotografía al momento de filtrar la muestra.

Las variables de experimentación propuestas fueron:

1. La concentración del medio lixivianante
2. Temperatura de lixiviación
3. Rapidez de agitación
4. Tamaño de partícula
5. Presión parcial de oxígeno

Sin embargo, no todas las variables se pudieron controlar debido a las limitantes del equipo, a pesar de las características del mismo mencionadas anteriormente.

**1. Concentración del medio lixivianante:** (Controlable)

**2. Temperatura de lixiviación:** La temperatura máxima que registró el equipo fue de 230°C, debido a que la presión y la temperatura son directamente proporcionales y el equipo presentaba fugas a una temperatura superior a la mencionada no se logró controlar esta variante.

**3. La rapidez de agitación:** se logró tener una rapidez máxima del 80% (600 rpm), ya que al incrementar la velocidad de agitación combinada con una presión total superior a los 30 bar y una temperatura superior a los 200°C el autoclave se forzaba (vibraba).

**4. Tamaño de partícula:** Primero se trabajó con tamaños de partícula heterogéneos ( 3-150  $\mu\text{m}$  ). Considerando que una mayor superficie de contacto

permite una mejor lixiviación, se eligió para las condiciones óptimas un tamaño de partícula  $< 45 \mu\text{m}$  (-325 mallas).

5. **Presión parcial de oxígeno:** La máxima presión parcial de oxígeno inicial fue de 10 bar debido a la capacidad del tanque de alimentación, por lo que no se realizaron pruebas superiores a 10 bar.

#### **PRIMERA ETAPA:**

En general los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo a una concentración de 0.6 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Temperatura de  $230^\circ\text{C}$ , rapidez de agitación de 600 rpm, tamaños de partícula heterogéneos ( 3-150  $\mu\text{m}$  ) y presión parcial de  $\text{O}_2$  de 10 bar. La relación sólido-líquido fue de 3:10 (90g / 300 ml), la solución lixiviada se analizó con ICP.

#### **SEGUNDA ETAPA:**

Debido a la baja concentración de Renio, se realizó una **SEGUNDA ETAPA EXPERIMENTAL** en la cual se realizaron pruebas con el mismo medio lixivante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a diferentes concentraciones [0.4 M, 0.5 M Y 0.6 M] a una temperatura de  $230^\circ\text{C}$ , una presión inicial de Oxígeno de 10 bar y una presión parcial de Oxígeno final de 30 bar, a una velocidad constante de agitación de 600 r.p.m. y una relación sólido/líquido del 1:10 (10g / 100 ml).

# **CAPÍTULO III**

### III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### III.1 Primera Etapa:

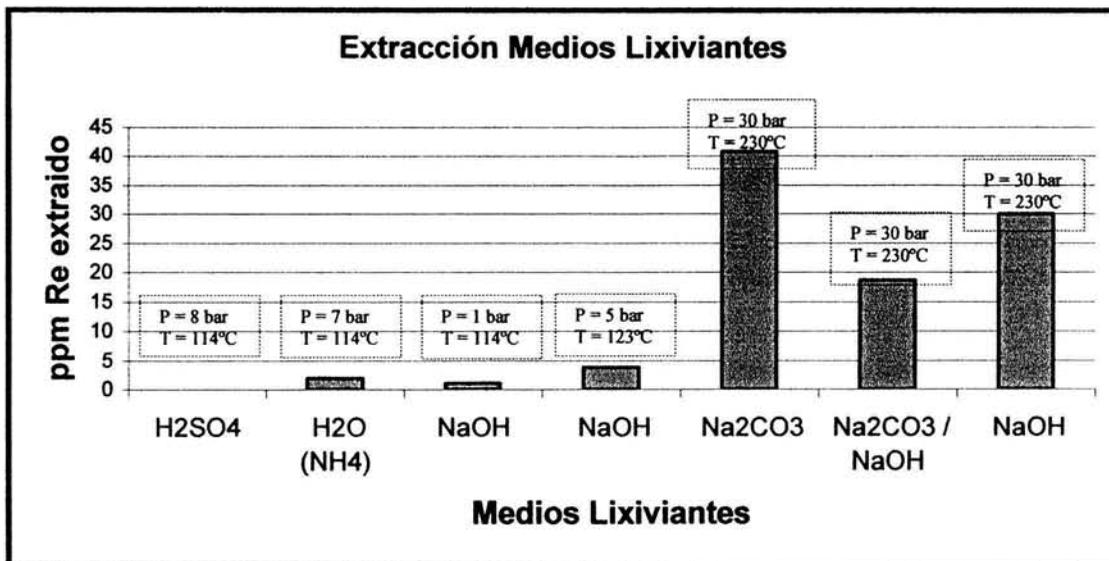
En la primera etapa la lixiviación ácida y alcalina a presión con Oxígeno de un concentrado de Molibdenita para la extracción de Renio en forma de perrenato de sodio el cual es soluble en agua es factible bajo las siguientes condiciones de trabajo en el laboratorio (Tabla No. 15):

**Tabla No. 15** Condiciones experimentales y observaciones

<i>Muestra (#, )</i>	<i>Solución lixiviante (Conc.)</i>	<i>Presión parcial de oxígeno</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Rapidez de agitación (rpm)</i>	<i>Tiempo de reacción (min)</i>	<i>Observaciones</i>
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8 atm	114	600	60	Solución verdosa
2	Agua	7 atm*	114	600	60	Solución azul
3	NaOH	1 atm	114	600	60	Solución incolora
4	NaOH	5 atm	123	600	60	Solución incolora
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 atm	230	600	60	Solución café
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / NaOH	30 atm	230	600	60	Solución verde
7	NaOH	30 atm	230	600	60	Solución azul

\*Presión de Amoniaco

De los resultados obtenidos en el laboratorio para determinar las mejores condiciones para la lixiviación del concentrado de Molibdenita, se resumen en la Gráfica No. 6:



**Gráfica No. 6** Variación de la concentración de Re (ppm) en función de diversos medios lixiviantes para 1 hora de agitación y 600 rpm.

En la gráfica se puede observar que el mejor medio lixiviante es el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (40 ppm), seguido por NaOH (30 ppm Re) y finalmente de la combinación de estos (18 ppm Re) para obtener Renio en Solución.

Por lo tanto la descripción experimental sólo hace referencia al mejor medio lixiviante.

Durante la lixiviación alcalina a presión del concentrado de Molibdenita se tomó una muestra representativa de 90 g del concentrado. La cual se sometió a las siguientes condiciones de lixiviación del laboratorio (Tabla No. 16):

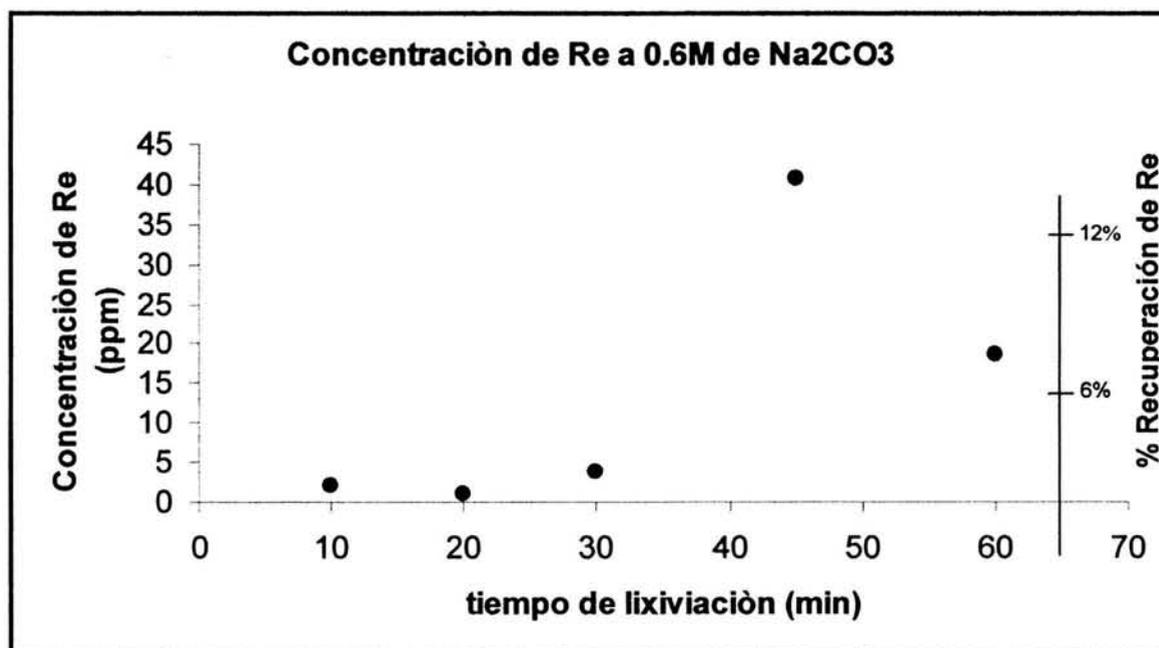
**Tabla No. 16** Condiciones de trabajo a nivel laboratorio

Temperatura de operación	230 °C
Medio lixiviante	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.6 M)
Velocidad de agitación	600 rpm
Presión parcial de oxígeno	P <sub>i</sub> = 10 atm. P <sub>f</sub> = 30 atm.
Tiempo de lixiviación	60 min.

Se colocó la muestra dentro del vaso con una relación sólido-líquido de 3:10, se humedeció y se adicionó la solución lixiviante.

El vaso con la muestra y la solución se introdujeron dentro del autoclave, se aumento la presión, la temperatura y la velocidad de agitación.

Una vez que se alcanzaron las condiciones de trabajo mencionadas se tomaron alícuotas de 3 ml a los 10, 20, 30, 45 y 60 min., lográndose los siguientes resultados (Gráfica No. 7).



**Gráfica No. 7** Variación de la concentración y recuperación de Re en función del tiempo de lixiviación para una concentración constante de 0.6 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

En la Gráfica No. 7 se puede observar que la concentración de Renio en la lixiviación del concentrado de Molibdenita tiene un valor constante hasta los 30 min., y en el intervalo de los 30 a los 45 min. Alcanza un valor de 40 ppm de Re, posteriormente la concentración de Re en solución decrece.

Los mecanismos que podrían participar en este proceso de lixiviación a presión en un medio alcalino son:

- La difusión del Oxígeno del seno de la solución a la superficie del concentrado.

- La reacción química entre el sulfuro de Molibdeno y el carbonato de sodio, además del Oxígeno disuelto para producir molibdatos de sodio y al mismo tiempo liberar al sulfuro de Renio.
- La reacción química entre el sulfuro de Renio y el carbonato de sodio, además del Oxígeno disuelto para producir perrenatos de sodio.
- La difusión del Oxígeno en la red cristalina de la Molibdenita para reaccionar con el Renio.
- La difusión de los productos de la reacción de Renio (perrenatos de sodio)
- La difusión de los productos de la superficie del concentrado al seno de la solución.

Las condiciones de trabajo experimental se relacionarán con los datos termodinámicos utilizando valores teóricos de  $\Delta G$ . Los diagramas de Pourbaix para este sistema se calcularon con la ecuación de Nernst para temperatura ambiente y para mayores temperaturas con la ayuda de un software (Outokumpu) especializado, determinando así la zona de pasividad, inmunidad y corrosión que va de un potencial de oxidación – reducción de -2.0 a 2.0 y de un pH de 0 a 14.

### **III.2 Segunda Etapa:**

Debido a la baja concentración de Renio, se realizó una segunda etapa experimental en la cual se observó que el mejor medio lixivante fue  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [0.4 M] con el cual se obtuvo un porcentaje de extracción de Renio del 29% que representa 97.68 ppm de Re, con una temperatura de 230°C, una presión inicial de Oxígeno de 10 bar y una presión final de los gases a 30 bar, a una velocidad constante de agitación de 600 r.p.m. y una relación sólido/líquido de 1:10.

Estas pruebas se realizaron siguiendo las observaciones hechas del por qué de la baja concentración de Re en solución.

Los nuevos parámetros que se analizaron fueron los siguientes:

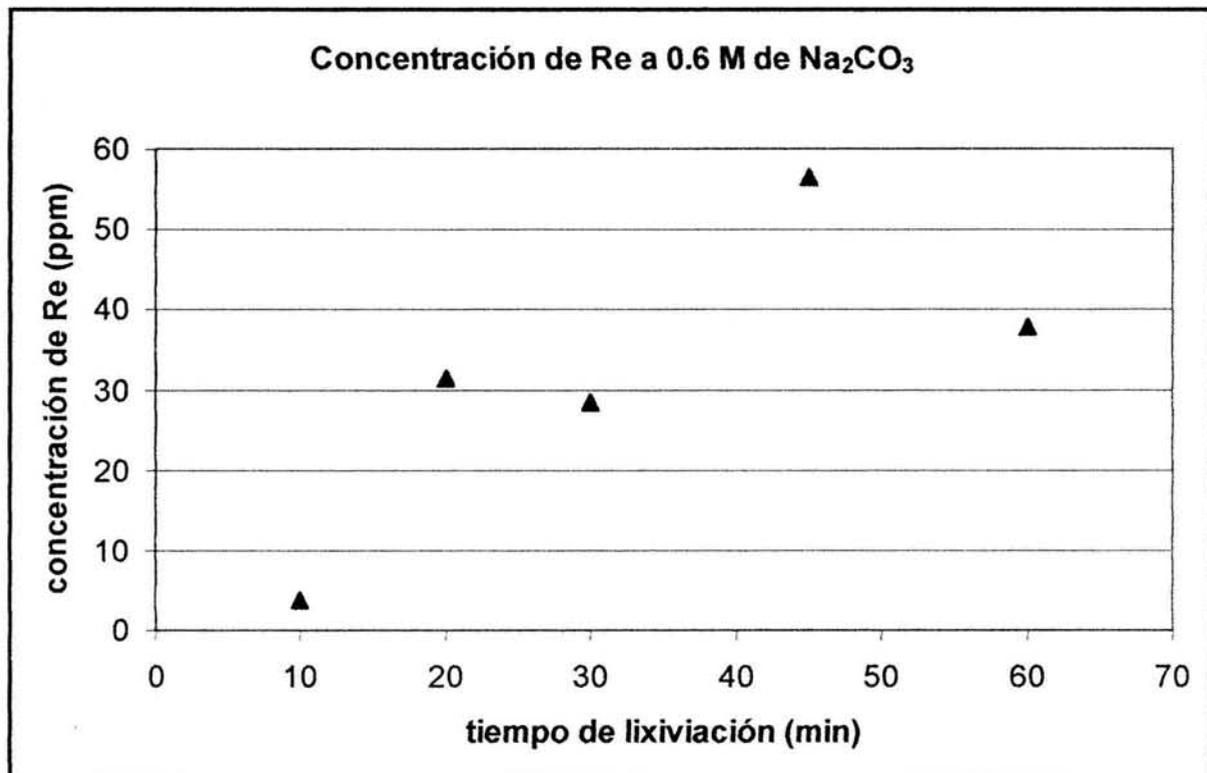
- ✓ Se clasificó el concentrado y se tomaron 10g a -325 mallas lo que representa partículas menores a 45  $\mu\text{m}$ .

- ✓ Se trabajó con una relación sólido-líquido de 1:10, por lo que se utilizó 100 g/l.
- ✓ Se variaron las concentraciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 0.6 M, 0.4 M y 0.5 M.

De estos experimentos se obtuvieron los siguientes datos:

**Tabla No. 17** En esta tabla se presentan las condiciones experimentales de trabajo a nivel laboratorio y las observaciones de las muestras a sus distintos tiempos de reacción. Con una concentración de 0.6 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Solución Lixiviante	Concentración M	PESO MINERAL (g)	VOL INICIAL ml	VOL FINAL ml	TIEMPO (min.)	ppm Re
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.6	10	100	97	10	3.802
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.6	10	97	94	20	31.452
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.6	10	94	91	30	28.410
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.6	10	91	88	45	56.549
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.6	10	88	85	60	37.842



**Gráfica No. 8** Variación de la concentración de Re en función del tiempo de lixiviación para una concentración constante de 0.6 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

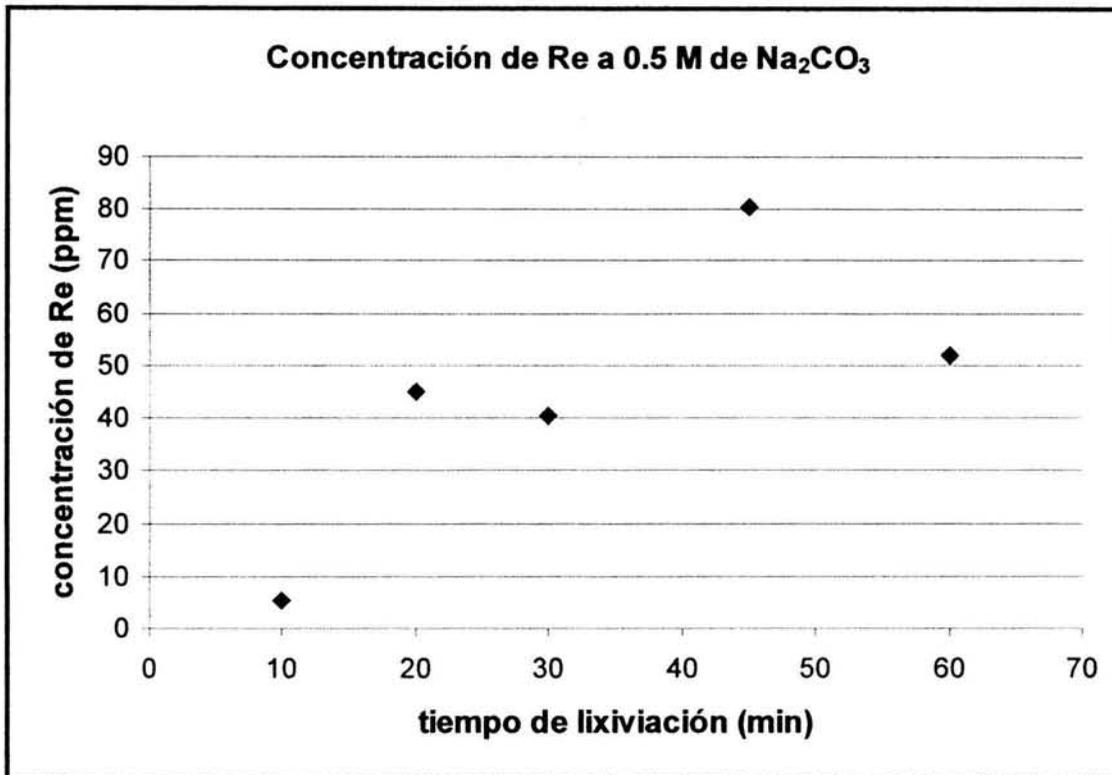
En esta gráfica se observa que la concentración de Re aumenta hasta los 45 minutos, obteniéndose 56.549 ppm de Re y posteriormente decrece su concentración.

**Tabla No. 18** En esta tabla se presentan las condiciones experimentales de trabajo a nivel laboratorio y las observaciones de las muestras a sus distintos tiempos de reacción. Con una concentración de 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

<i>Solución lixiviante</i>	<i>Concentración Molar</i>	<i>Presión parcial de oxígeno</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Rapidez de agitación (rpm)</i>	<i>Tiempo de reacción (min)</i>	<i>Observaciones</i>
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	30 atm	230	600	10	Solución ligeramente amarilla
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	30 atm	230	600	20	Solución incolora
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	30 atm	230	600	30	Solución verde oscura
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	30 atm	230	600	45	Solución verde clara
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	30 atm	230	600	60	Solución amarillo verdoso claro

**Tabla No. 19** En esta tabla se observa que a una concentración de 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la concentración en ppm de Re aumenta hasta 80.784. (ICP).

<b>Solución Lixiviante</b>	<b>Concentración M</b>	<b>PESO MINERAL (g)</b>	<b>VOL INICIAL ml</b>	<b>VOL FINAL ml</b>	<b>TIEMPO (min.)</b>	<b>ppm Re</b>
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	10	100	97	10	5.432
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	10	97	94	20	44.932
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	10	94	91	30	40.586
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	10	91	88	45	80.784
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.5	10	88	85	60	54.06



**Gráfica No. 9** Variación de la concentración de Re en función del tiempo de lixiviación para una concentración constante de 0.5 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

En esta gráfica se observa que la concentración de Re aumenta hasta los 45 minutos, obteniéndose 80.784 ppm de Re y posteriormente decrece su concentración.

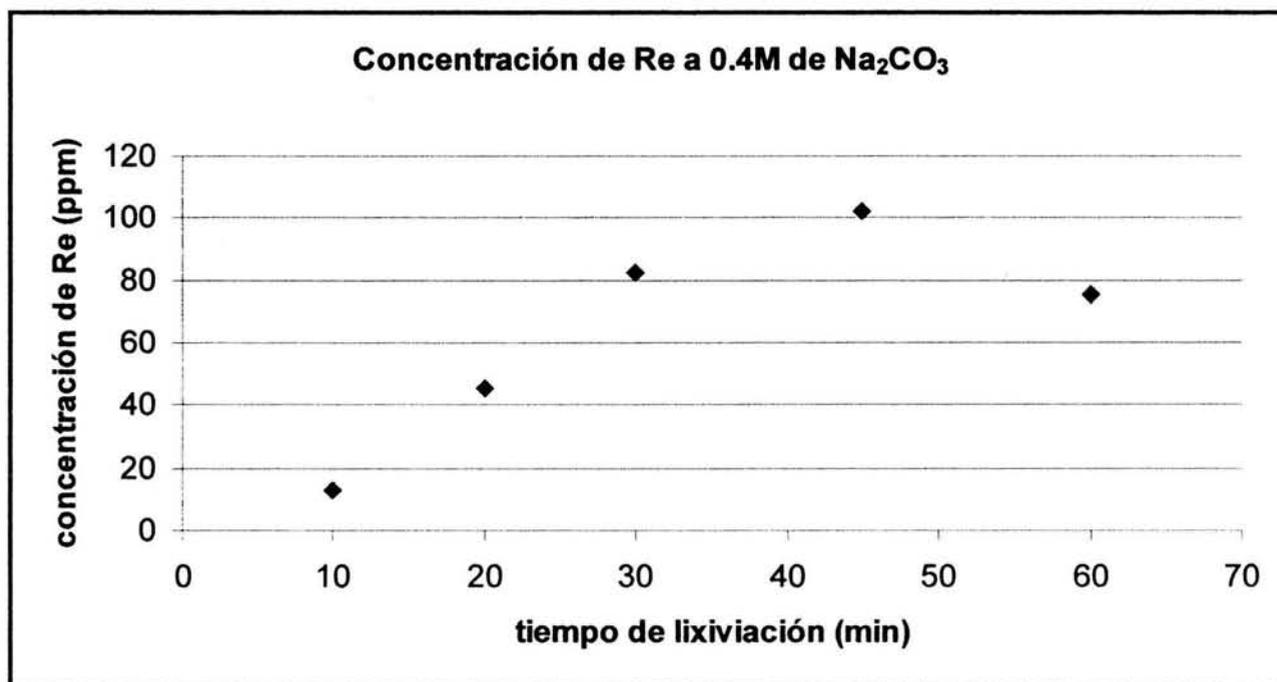
Posteriormente se realizó una tercera prueba a 0.4 M del mismo medio lixivante, obteniéndose lo siguiente:

**Tabla No. 20** En esta tabla se presentan las condiciones experimentales de trabajo a nivel laboratorio y las observaciones de las muestras a sus distintos tiempos de reacción. Con una concentración de 0.4 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

<i>Solución lixivante</i>	<i>Concentración Molar</i>	<i>Presión parcial de oxígeno</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Rapidez de agitación (rpm)</i>	<i>Tiempo de reacción (min)</i>	Observaciones
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	30 atm	230	600	10	Solución azul oscura
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	30 atm	230	600	20	Solución ligeramente azul claro
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	30 atm	230	600	30	Solución verde
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	30 atm	230	600	45	Solución verde pasto
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	30 atm	230	600	60	Solución amarillo verdoso claro

**Tabla No. 21** En esta tabla se observa que a una concentración de 0.4 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la concentración en ppm de Re aumenta hasta 97.68. (ICP).

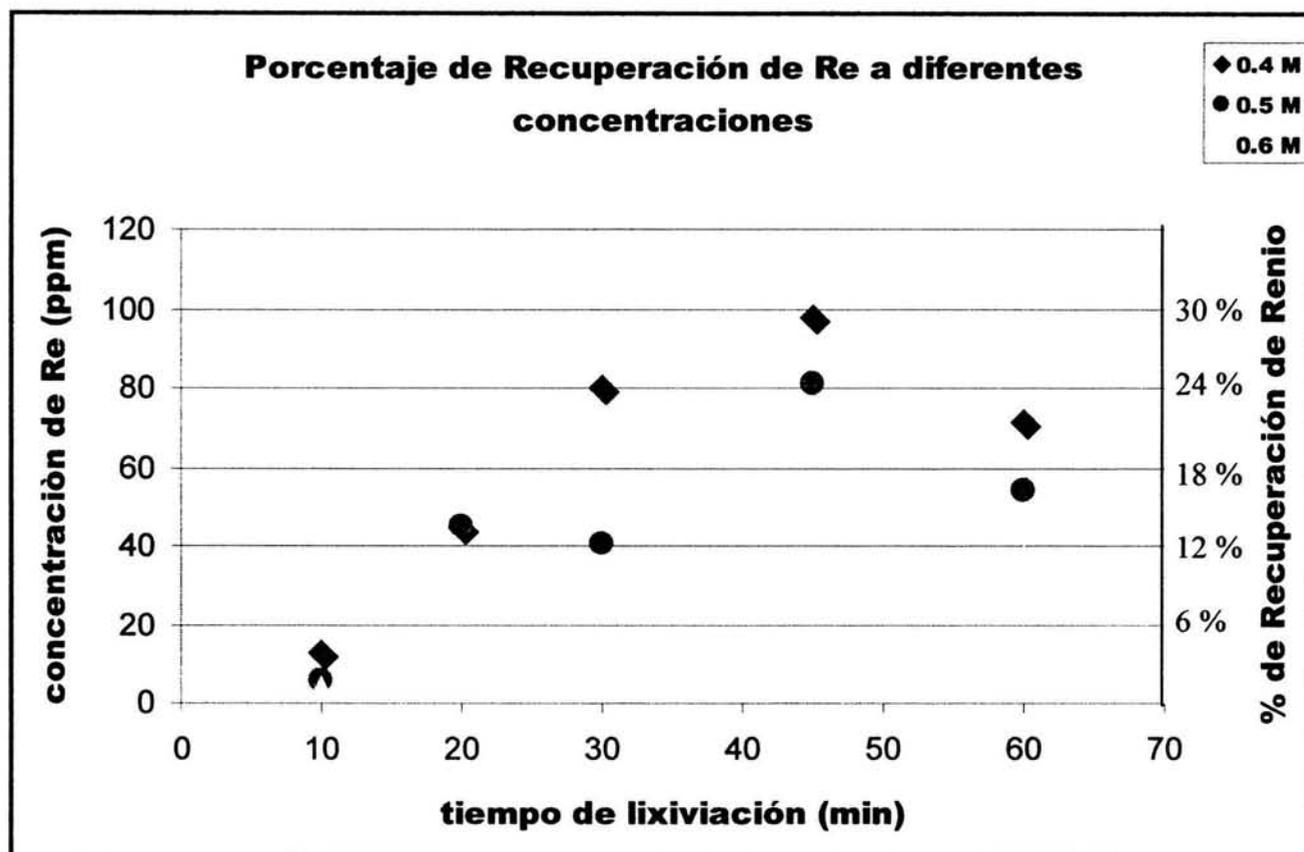
Solución Lixivante	Concentración M	PESO MINERAL (g)	VOL INICIAL ml	VOL FINAL ml	TIEMPO (min.)	ppm Re
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.4	10	100	97	10	12.513
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.4	10	97	94	20	44.65
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.4	10	94	91	30	79.984
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.4	10	91	88	45	97.68
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.4	10	88	85	60	71.145



**Gráfica No. 10** Variación de la concentración de Re en función del tiempo de lixiviación para una concentración constante de 0.4 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

En esta gráfica se observa que la concentración de Re aumenta hasta los 45 minutos, obteniéndose 97.68 ppm de Re y posteriormente decrece su concentración.

Una vez realizadas estas pruebas se hizo una comparación gráfica sobre las concentraciones del medio lixiviante, en donde se resume que se cumplió con las variables propuestas para lograr una mayor concentración de Re en Solución.



**Gráfica No. 11** Porcentaje de Recuperación de Re a diferentes tiempos de lixiviación para diferentes concentraciones del medio lixiviante y relación S/L 1:10.

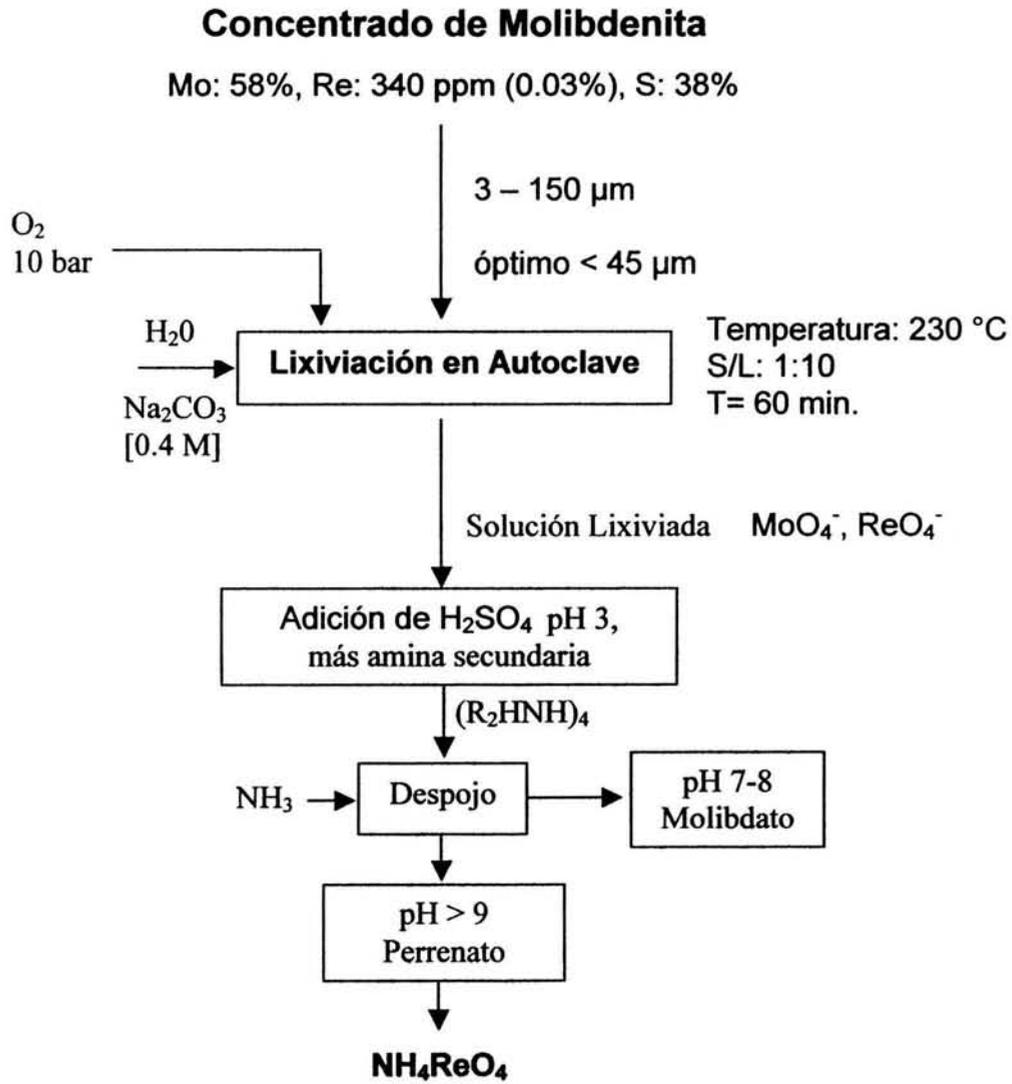
En esta gráfica se observa el porcentaje de recuperación de Re a diferentes concentraciones de 0.6, 0.5 y 0.4 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en donde se observa que se tiene una mejor recuperación de casi el 30 % a una concentración de 0.4 M.

En la Fig. No. 21 se propone un diagrama de flujo para la extracción del Re con las características del mineral de Nacozari, Son., México, a nivel laboratorio, hasta lograr una recuperación económica.

Una vez obtenido el licor de molibdato y perrenato de sodio se agrega ácido sulfúrico hasta un  $\text{pH}=3$  junto con una amina secundaria, teniendo lugar una

extracción colectiva, formándose estos compuestos  $(R_2H_2NH)_4 Mo_8O_{26}$  y  $R_2H_2NH ReO_4$ .

La separación de Molibdeno y Renio se lleva a cabo a través de un despojo con solución amoniacal a diferentes valores de pH. A pH entre 7 y 8 se separa el Molibdeno y a pH mayores de 9 se separa el Renio.



**Fig. No. 21** Diagrama de flujo del proceso de recuperación de Re a partir de Concentrados de Molibdenita.

Este diagrama presenta un ahorro de etapas en relación al diagrama (Fig. 4 pág. 24) y continuaría el proceso después de la precipitación de acuerdo al diagrama (Fig. 5 pág. 25).

# **CONCLUSIONES**

# CONCLUSIONES

## Primera Etapa:

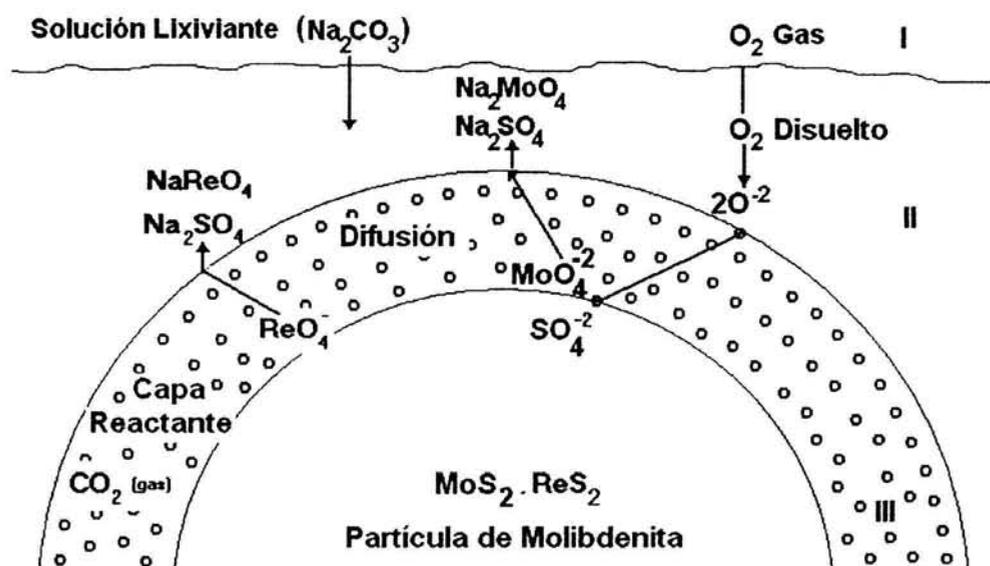
De los medios de lixiviación probados (ácido sulfúrico, amoníaco, hidróxido de sodio y carbonato de sodio y la combinación de éstos dos últimos, se observó que el mejor medio lixivante fue  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [0.6 M] con el cual se obtuvo un porcentaje de recuperación de Renio del 12 %, con una temperatura de  $230^\circ\text{C}$ , una presión inicial de Oxígeno de 10 bar y una presión final de gases a 30 bar, a una velocidad constante de agitación de 600 r.p.m. y una relación sólido/líquido de 3:10.

Esta baja recuperación de Re se podría explicar por los siguientes factores:

- Concentración de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : Se observa que a mayores concentraciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (por ejemplo 0.8 M), la recuperación de Re baja notablemente debido a la viscosidad y a una capa compacta de gas  $\text{CO}_2$  que se forma sobre las partículas, lo cuál dificulta la difusividad efectiva de los iones, por lo que se propone trabajar con concentraciones menores de 0.6 M (concentración con la cual se trabajó en la primera etapa).
- También se observó que a mayor relación sólido-líquido se tiene una menor concentración de Re. Debido a que la velocidad de agitación máxima alcanzada (600 r.p.m) y con una pulpa de 90 g /300 ml, no se logró poner en suspensión a todas las partículas del concentrado de molibdenita, que posee una densidad,  $\rho = 4.5 - 4.8 \text{ g / cm}^3$ .
- Los tamaños de partículas (3 a 150  $\mu\text{m}$ ) no permiten en 60 minutos una completa lixiviación, por no tener una mayor superficie de contacto.

## Segunda Etapa:

Para la **segunda etapa** se puede concluir que a menor tamaño de partícula, menor concentración del lixiviante  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.4 M) y con una relación sólido-líquido del 1:10, la concentración de Re aumenta, llegando a su máxima concentración y recuperación a los 45 minutos, por lo que se logra al final de este tiempo una recuperación del 30 %. En Fig. No. 22 se describe el proceso de lixiviación en la partícula de  $\text{MoS}_2$  y sus productos de reacción.



**Figura No. 22** Descripción de una partícula de  $\text{MoS}_2$  durante su lixiviación y los productos de reacción.

Un mecanismo propuesto para la reacción de conversión de molibdenita a molibdato y perrenato de sodio, respectivamente, en solución de carbonato de sodio, es la siguiente:

- Disolución del gas  $\text{O}_2$  en el licor de lixiviación;  $\text{O}_2$  (gas)  $\rightarrow$   $\text{O}_2$  (disuelto)
- Transporte de las moléculas de oxígeno disuelto a través de convección y difusión a través de la superficie de partículas de molibdenita ( $\text{MoS}_2$  y  $\text{ReS}_2$ ).

- Disociación de las moléculas de oxígeno a iones de oxígeno sobre los granos de Molibdenita;  $O_2$  (disuelto) +  $4e^- \rightarrow 2 O^{2-}$ .
- Transporte de los iones de Oxígeno y de los electrones a través de la capa reactante en la dirección del grano de molibdenita.
- Oxidación del Molibdeno, Renio y Azufre en granos de Molibdenita a  $MoO_3$ ,  $ReO_3$ , los cuales son oxidados a  $MoO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $ReO_4^-$
- Reacción del carbonato de sodio con el licor de lixiviación, para formar  $Na_2MoO_4$ ,  $NaReO_4$  y  $Na_2SO_4$ .

La disminución de recuperación después de los 45 minutos en todos los casos (0.6 M, 0.5 M y 0.4 M), se puede explicar mediante la siguiente hipótesis:

- Generalmente la recuperación debe de llegar a un punto máximo y mantenerse constante a mayor tiempo después de ese punto, pero en estos experimentos se notó que se tiene una máxima recuperación a los 45 minutos y disminuye a los 60, por lo que se plantea la hipótesis de que el Renio empieza a precipitarse, por alguna reacción de hidrólisis.
- La formación de la capa producto que rodea a la partícula de  $MoS_2$  debería poder controlarse con la velocidad de agitación, ya que para tener una buena difusión es importante esta velocidad, para que los iones se difundan hasta llegar a la partícula. Pero no se logró obtener este efecto en los experimentos realizados, debido a que la velocidad de agitación máxima fue de 600 r.p.m.
- Otro factor sería que debido a la viscosidad del  $Na_2CO_3$  (1.2355 poises) esto evita que el  $O_2$  se difunda a través de la partícula, impidiendo la difusión.

Para el análisis químico cuantitativo se utilizó el método de ICP (Plasma de inducción acoplado), con un estándar de calibración Perkin Elmer de Re (1000 ppm) en solución, y con un estándar de trabajo NIST (de 0.3 ppm, cabeza de molino).

Los cristales observados en el MEB antes y después de la lixiviación presentan formas alargadas con inclusiones de Calcita, Pirita, Calcopirita y Covelita.

### **RECOMENDACIONES:**

Se propone que en posteriores experimentos se podrían trabajar otras variables como: mayor temperatura y velocidad de agitación (que debido a deficiencias del equipo del laboratorio no se pudieron realizar).

## **AGRADECIMIENTOS**

Al M. en C. Jorge Ornelas Tabares por su constante apoyo, por el tiempo dedicado a la asesoría de este trabajo, pero especialmente por su amistad.

### **A los miembros del Jurado:**

Ing. Gustavo Camacho Ortega, M. en C. Miguel Márquez Martínez, M. en C. José de Jesús Huevo Casillas y al Ing. José E. Santos Jallath, por sus valiosas sugerencias y comentarios para mejorar este trabajo.

Al M. en C. Ciro Márquez Herrera, por el apoyo prestado para la realización de los análisis de Renio por ICP.

A la Ing. Guadalupe Contreras Ordaz, por las facilidades ofrecidas en el Laboratorio de Análisis Químico de la Facultad de Ingeniería, para la realización de gran parte del trabajo.

Al M. en C. Rafael Schouwenaars y al Biólogo Germán Álvarez Lujano, por facilitarme el MEB y la toma de fotomicrografías que ilustran este trabajo.

A WAAIME de México por su apoyo económico mediante una beca, durante los últimos semestres de la carrera y la realización de esta Tesis. Muy en especial a la Sr. Raquel Escudero por su confianza y su total apoyo.

# **BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. VIII – 14. Renio. pp. 206-214.
- [2] Hohn W. Blossom, 2003 U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, RHENIUM-2000, pp. 64.1 – 64.4.  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium>.  
<http://www.chemsoc.org/viselements/pages/pdf/rhenium.DPF>
- [3] G.W.Leddicotte. Oak. Ridge National Laboratory. National Academy of Sciences – National Research Council Nuclear Series – **The Radiochemistry of Rhenium**. pp. 1-21.
- [4] Dietmar Freund, Bernd Fischer & David F. Lupton. (1997) Rhenium – Ein Sondermetall für extreme Anforderungen. ERZMETALL 50 Nr. 10. pp. 640-648.
- [5] U.S. Geological Survey, (2003) Mineral Commodity Summaries, January, pp. 136-137.  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium>
- [6] Metal Prices in the United States through 1998, pp. 127-128.  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium>
- [7] Historical Statistics for Mineral Commodities in the U.S. Rhenium Marzo 15, 2002. pp. 1-2.  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium>
- [8] The REMBAR Company, Inc. Properties of Rhenium, pp. 1-2.  
<http://www.rembar.com/Rhenium.htm>
- [9] Bentor, Yinon. Chemical Element – Rhenium. Sep. 3, 2002. pp. 1-2.  
<http://www.chemicalelements.com/elements/re.html>
- [10] Información obtenida por la estancia profesional realizada en la Compañía Minera Mexicana de Cobre, Mina "La Caridad" en el mes de dic. del 2001 y enero del 2002. Grupo México.
- [11] Manual de Inducción. (2000) Grupo México – Mexicana de Cobre, S.A. de C.V. pp. 9-11.
- [12] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. VIII – 14. Renio. pp. 214-223.
- [13] Takahashi Matsunobv Mitsunari Juan Manuel, (1975) **Química del Renio**, UNAM F.Q., Cap. IV. pp. 1-30.

- [14] Franz Pawlek, (1983) *Metall Hüttenkunde*, Walter de Gruyter. Berlín-New York. pp. 781-785.
- [15] Hans Georg Nadler, (1998) *GDMB 20, Metallurgisches Seminar, Gewinnung von Rhenium unter Anwendung von Ionenaustauschern*, Alemania. pp. 92-98.
- [16] Wills B.A. (1987) *Tecnología de procesamientos de minerales*. Ed. Limusa. pp. 87-102.
- [17] Edward S. Dana & William E. Ford, (1982) *Tratado de Mineralogía*. Ed. CECSA, 4ª Edición, pp. 456-455.
- [18] *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. (1966) Pourbaix, M. Pergamon Press. pp. 644.
- [19] Dra. Rosa Elva Rivera Santillán / 1527 / 99-1. Facultad de Química. *Manual de interpretación de diagramas de Pourbaix*.
- [20] Jackson, (1986) E. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. Ellis Hoorwod Limited, U.K. 1<sup>st</sup> Edition. pp. 20-24, 42-53.
- [21] Rosenquist, T. (1987) *Fundamentos de metalurgia extractiva*. Limusa, México. 1ª edición, pp. 467-479.
- [22] Garrels John & Chist Warren; (1965) *Solutions, Minerals and Equilibra*. Freeman, Cooper & Corpotarion., U.S.A. 1<sup>st</sup> Edition. pp. 154-157, 239-241.
- [23] Wasworth & Sohn; (1979) *Rate Processes of Extractive Metallurgy*. Plenum Press U.S.A. 1<sup>st</sup> Edition, pp. 133-198.
- [24] Levenspiel, O. (1972) *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, New York, 2<sup>nd</sup> Edition, pp. 352-385.
- [25] Georgiou, D. & Papangelakes, (1998), *Sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite*. *Chemistry and Kinetics – Hydrometallurgy*, 49: 23-46.
- [26] *Manual de Prácticas del Laboratorio de Análisis Químico*, (2002) Depto. de Minas y Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Unidad 5, pp. 17-19.
- [27] Gerardo Vázquez Nin y Olga Echeverría, (2002) *Introducción a la Microscopía Electrónica*, Facultad de Ciencias UNAM, Fondo de Cultura Económica, pp. 13-53
- [28] *Manual de Prácticas del Laboratorio de Análisis Químico*, (2002) Depto. de Minas y Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Unidad 7, pp. 22-23.

- [28] Jörg Kähler, Eberhard Gock, (1988) Rheniumextraktion aus Molybdatlösungen ERZMETALL 41 Nr.3, pp. 132-137.
- [29] D. Hong, X. Meng & K. N. Han. (1997) The Leaching behaviour of Rherium in ammonium iodide/iodine solutions. Society for mining, metallurgy, and exploration, SME, preprint 97-96, Denver Colorado, February 24-27. pp. 1-7