



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



FACULTAD DE INGENIERÍA

“Estudio del comportamiento de Sb_2S_3 (Sulfuro de Antimonio) durante su tostación a Sb_2O_3 (Trióxido de Antimonio) en hornos de resistencia eléctrica y microondas”

Tesis que para obtener el título de:
Ingeniero de Minas y Metalurgista

Presenta:
José Alfredo Hernández Hernández

Director de tesis:
M. C. Jorge Ornelas Tabares

México D. F. Octubre 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Profesores y compañeros de la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia.

A mi familia: Hermanos: Johan Sebastian, Laura Aline, Helen de la Paz; Padres: María Elena Hernández Hurtado y Sebastián Hernández Chávez.

ÍNDICE

Resumen	1
Objetivo.....	1
I Introducción	2
I.I Antimonio	2
I.I.I Propiedades físicas del Antimonio.....	3
I.I.II Propiedades químicas del Antimonio.....	4
I.II Ocurrencia.....	6
II Antecedentes.....	12
II.I Beneficio	13
II.I.I Flotación	14
II.I.II Separación de ganga por fusión	15
II.II La energía de microondas.....	16
II.II.I Interacción de minerales con las microondas.....	20
III. Proceso de tostación para sulfuros	22
III.I Tostación ordinaria.....	22
III.II Tostación de sulfuros y óxidos con microondas.....	25
III.III Tostación de Sb_2S_3	34

IV. Tostación volátil de Sb_2S_3 durante su tostación volátil a Sb_2O_3 en horno de resistencia eléctrica y horno de microondas	40
IV.I Objetivo de la experimentación.....	40
IV.II Descripción de la empresa CEMEOSA	41
IV.III Proceso de la experimentación con horno de resistencia eléctrica.....	45
IV.IV Proceso de la experimentación con horno de microondas	52
V Discusión y representación gráfica de resultados	55
V.I Discusión y representación gráfica de resultados de pruebas en horno de resistencia eléctrica	55
V.II Discusión y representación gráfica de resultados de pruebas en horno de microondas.....	60
VI. Conclusiones.....	61
Bibliografía.....	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Propiedades físicas del Antimonio	3
Tabla II. Propiedades físicas (térmicas y eléctricas) del Antimonio	4
Tabla III. Producción minera de Antimonio por país de 1987 a 1997 en toneladas	9
Tabla IV. Producción minera de Antimonio por país del año 2004 al 2008 en toneladas	10
Tabla V. Volumen de la producción por entidad federativa, 2005-2009, (Toneladas)	11
Tabla VI. Valor de la producción por entidad federativa, 2005-2009 (Millones de pesos)	11
Tabla VII. Propiedades del Trisulfuro de Antimonio (Sb_2S_3)	13
Tabla VIII. Características, beneficios y desventajas de las microondas en el procesamiento de materiales	18
Tabla IX. Calentamiento con microondas de algunos óxidos y sulfuros	26
Tabla X. Clasificación de algunos materiales de acuerdo a su velocidad de calentamiento...	27
Tabla XI. Minerales expuestos a la irradiación de microondas (2450 MHz, 150 W, 5 min de exposición).....	28
Tabla XII. Resultados de los experimentos del calentamiento de minerales Óxidos y de Uranio (2450 MHz, 3-5 min de exposición).....	28
Tabla XIII. Resultados del calentamiento de minerales con microondas (2450 MHz, 3-5 min de exposición).....	29
Tabla XIV. Efecto de las microondas en la temperatura de reactivos, compuestos y elementos	30
Tabla XV. Efecto del calentamiento con microondas en minerales	31
Tabla XVI. Efecto del calentamiento con microondas en la temperatura de varios minerales (500 W, 2450 MHz).....	32
Tabla XVII. Índice de calentamiento de varios minerales y compuestos químicos en función de la potencia de las microondas (2450 MHz).....	33
Tabla XVIII. Especificaciones y tamaño de grano típicos del Trióxido de Antimonio	37

Tabla XIX. Análisis químico del mineral Estibinita	41
Tabla XX. Análisis granulométrico del mineral Estibinita en estudio.....	46
Tabla XXI. Análisis químico por tamaño de partícula del mineral en estudio	47
Tabla XXII. Análisis de contenido en peso del mineral en estudio.....	48
Tabla XXIII. Muestras que conformarán el compósito	49
Tabla XXIV. Masa de los tamaños de partícula que integran el compósito	49
Tabla XXV. Parámetros para las pruebas de tostación en horno de resistencia eléctrica	50
Tabla XXVI. Parámetros y resultados de las pruebas en horno de resistencia eléctrica	51
Tabla XXVII. Parámetros de las pruebas en horno de microondas	54
Tabla XXVIII. Parámetros y resultados de las pruebas en horno de microondas	54
Tabla XXIX. Resultados de las primeras 4 pruebas en horno de resistencia eléctrica	56
Tabla XXX. Porcentajes de volatilización de las pruebas 1 a 4 con horno de resistencia eléctrica	56
Tabla XXXI. Resultados de la prueba número 5.....	57
Tabla XXXII. Resultados de la prueba número 6.....	58
Tabla XXXIII. Sb ₂ O ₃ volatilizado por prueba	59
Tabla XXXIV. Parámetros y resultados de las pruebas en horno de microondas.....	60

ÍNDICE DE IMAGENES

Imagen 1. Horno rotatorio(1), Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles(2)	34
Imagen 2. Calentador	42
Imagen 3. Horno rotatorio	42
Imagen 4. Ductos de enfriamiento, casa de sacos y extractor	42
Imagen 5. Instalaciones de la planta de beneficio	42
Imagen 6. Trabajadores quebrando mineral	42
Imagen 7. Bultos con Trióxido de Antimonio	42
Imagen 8. Laboratorio de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, UNAM	45
Imagen 9. Horno de resistencia eléctrica.....	45
Imagen 10. Termopar de cromo-alúmina.....	45
Imagen 11. Controlador de temperatura “EMCO ESM-4450 Process controller”	45
Imagen 12. Muestreo y cuarteo del mineral en el Laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería, UNAM	46
Imagen 13. Clasificación del mineral por tamaño	46
Imagen 14. Horno rotatorio de resistencia eléctrica a 400 °C.....	51
Imagen 15. Salida de Trióxido de Antimonio	51
Imagen 16. Tapa del horno del extremo de salida del Trióxido de Antimonio.....	52
Imagen 17. Tapa del horno del extremo de alimentación del mineral.....	52
Imagen 18. Laboratorio, Facultad de Química, UNAM	52
Imagen 19. Horno de microondas Sharp modelo R-4A46	52
Imagen 20. Mineral dentro del tubo de cuarzo.....	53
Imagen 21. Cronómetro del horno de microondas.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de comportamiento frente a las microondas	17
Figura 2. Clasificación de las radiaciones mostrando la frecuencia y rango.....	17
Figura 3. Horno rotatorio (1), Horno de pisos (2), Horno flash (3), Horno de fluidificación (4), Tostado de tiro (sinterizado o banda sinter) (5)	23
Figura 4. Representación del sistema para la tostación en horno de microondas	53

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Producción Nacional Anual en toneladas. [13].....	11
Gráfica 2. Porcentajes de Sb por tamaño de partícula	48
Gráfica 3. Porcentaje de volatilización de las pruebas 1 y 2 con temperatura y rotación constantes en 400°C y 1 rpm.....	57
Gráfica 4. Porcentaje de volatilización de las pruebas 3 y 4 con temperatura y rotación constantes en 300°C y 1 rpm.....	57
Gráfica 5. Porcentaje de volatilización de las pruebas 2,3 y 5 con tiempo y rotación constantes en 2hr y 1 rpm.....	58
Gráfica 6. Porcentaje de volatilización de las pruebas 2 y 6 con tiempo y temperatura constantes en 2hr y 400°C.....	59

Resumen

El Antimonio es un elemento que por sus propiedades químicas y físicas ha llegado a ser de gran importancia para la humanidad. Sus usos son tan variados tanto como óxido como en forma metálica y en sus demás composiciones químicas.

Se utiliza en la industria de productos metálicos: Plomo Antimonial, soldadura; productos no metálicos: cerámica, pigmentos, plásticos; retardantes de flama: pinturas, adhesivos, textiles, etc.

En este trabajo se plantean las diferentes formas de recuperar Antimonio, y en la parte experimental se hace referencia al tratamiento de mineral Estibinita procedente del Estado de Oaxaca, siendo tratado en hornos de resistencia eléctrica y microondas respectivamente. Se plantean diferentes parámetros de temperatura, rotación, tiempo y granulometría, con los cuales se pretende seleccionar los mejores para una óptima recuperación de Sb_2O_3 a partir de Sb_2S_3 .

Objetivos

Determinar las mejores condiciones para la tostación volátil de un mineral de Antimonio (ESTIBINITA) procedente de una mina ubicada en Tejocotes, Oaxaca, de la empresa Centro Metalúrgico de Oaxaca S. A.

Obtener el Antimonio como Trióxido de Antimonio.

Realizar experimentos tanto en un horno de microondas como en un horno rotatorio de resistencia eléctrica.

I Introducción

I.I Antimonio [1, 4, 18]

Antimonio, Sb, en la tabla periódica de elementos se encuentra en el grupo 4, con número atómico 51, masa atómica de 121.75 uma. Tiene 2 isótopos en forma natural con número de masa 121 y 123. Tiene configuración electrónica $5s^2 5p^3$. Si sus electrones son cedidos, el Antimonio es electropositivo y trivalente, como en $SbCl_3$, o pentavalente como en $SbCl_5$; si tres electrones son adicionados a su configuración electrónica, el Antimonio es electronegativo y trivalente, como en SbH_3 .

Normalmente el Antimonio tiene un lustre blanco metálico, y un promedio de dureza de 3.0 en la escala de Mohs. Es frágil y fácil de pulverizar. Si se solidifica lentamente, el Antimonio puro tiene una estructura foliada, si es rápidamente, una estructura granular. Forma cristales romboédricos.

I.I.I Propiedades físicas del Antimonio [4]

Las propiedades físicas del Antimonio se enlistan en las tablas I y II.

Tabla I. Propiedades físicas del Antimonio.

Densidad	sólido a 20°C	6.688 g/cm ³
	líquido a 630.5°C	6.55 g/cm ³
Punto de fusión		630.5°C
Calor de fusión		10.49 kJ/mol
Punto de ebullición a 101.3 kPa		1325°C
Resistencia a la tracción		10.8 N/mm ²
Módulo de elasticidad		566 N/mm ²
Tensión superficial	sólido a 432 °C	317.2 mN/m
	líquido a 630 °C	349 mN/m
	líquido a 1200 °C	255 mN/m

La tensión superficial del sólido disminuye casi linealmente con la temperatura. La pendiente en el punto de fusión es de - 0,07 mN/(m K).

Tabla II. Propiedades físicas (térmicas y eléctricas) del Antimonio.

Capacidad calorífica molar	sólido	30.446 J/ (mol K)
	líquido	31.401 J/ mol K)
Coeficiente de expansión lineal entre 0 y 100 °C		10.8×10^{-6}
Resistividad eléctrica a 0 °C		$30.0 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$
Susceptibilidad molar a 20 °C		-99.0×10^{-6}
Conductividad térmica	a 0 °C	18.51 W/ (m K)
	a 100 °C	16.58 W/ (m K)

La conductividad térmica del Antimonio es aproximadamente 5% de la del Cobre y depende del tamaño de grano y la dirección en el cristal.

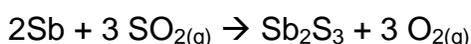
El Antimonio policristalino es diamagnético.

I.I.II Propiedades químicas del Antimonio [4].

El metal Antimonio puro, al estar expuesto al aire húmedo o agua a temperatura ambiente, no reacciona y no pierde su brillo. Si se calienta al rojo, expuesto al aire, el metal fundido (630.63°C), reacciona inmediatamente con el oxígeno, se inflama. Por encima de 750 °C, el Antimonio líquido se oxida y vaporiza en Trióxido de Antimonio. Si se calienta al rojo, en una corriente de nitrógeno, se desprenden vapores grises, que se condensan en antimonio amorfo. El Antimonio no reacciona en una corriente de gas Hidrógeno. El Antimonio se elimina de las aleaciones base Plomo, por evaporación, el punto eutéctico con plomo contiene un 13% en peso de antimonio y se funde a 246 °C.

El antimonio fundido reacciona con el Fósforo, Selenio, Arsénico, y Teluro, pero no con Boro, Carbono y Silicio.

El Antimonio líquido o sólido no reacciona en Nitrógeno. Con el Flúor, Cloro, Bromo y Yodo reaccionan inmediatamente, incluso a temperatura ambiente, para formar trihaluros. La reacción con el Cloro produce SbCl_3 o una mezcla de SbCl_3 y SbCl_5 . El Sulfuro de Antimonio (III) es el producto de la reacción con Azufre, del Ácido Sulfídrico o Dióxido de Azufre seco.



El Sulfuro de Antimonio es resistente a Ácidos Fluorhídrico concentrado, Clorhídrico diluido y Nítrico diluido. Es fácilmente soluble en una mezcla de Ácidos Nítrico y Tartárico y en agua regia. El Ácido Fosfórico y pocos ácidos orgánicos también lo disuelven, aunque el Ácido Acético apenas pertenece a esta categoría. A temperatura ambiente no es atacado por Ácido Sulfúrico concentrado o diluido, al aumentar la temperatura a 90-95 ° C si reacciona, y se libera Dióxido de Azufre ($\text{SO}_{2(g)}$).

El metal Antimonio es resistente a las soluciones de Hidróxidos Alcalinos y de Amonio y Carbonato de Sodio fundido. Si se calienta al rojo, reacciona con los Hidróxido de Sodio y Potasio, fundidos, para formar gas de Hidrógeno y Antimonitos.

En la serie electroquímica el Antimonio se encuentra entre el Bismuto y el Mercurio: H, Cu, Bi, **Sb**, Hg, Ag, Pt [28].

El Antimonio metálico es el único alótropo estable, las formas inestables son: Antimonio amarillo, Antimonio amorfo negro, y lo que se conoce como el Antimonio explosivo. El Antimonio amarillo se forma cuando el aire o el Oxígeno pasa a través de Estibinita líquida.

El Antimonio negro es obtenido por rápido enfriamiento de Antimonio vapor y también a partir de Antimonio amarillo, a -90°C . A temperatura ambiente el Antimonio negro vuelve lentamente a Antimonio metálico, y a 400°C ésta reversión es espontánea.

El Antimonio negro inflama espontáneamente en contacto con el aire. El Antimonio explosivo se obtiene por electrólisis de Antimonio (III) en solución de Cloruro de Ácido Clorhídrico, a una alta densidad de corriente. [5, 7, 16].

I.II Ocurrencia.

El contenido de Antimonio promedio en la corteza de la Tierra se encuentra entre $(2 \text{ a } 5) \times 10^{-5}\%$. La mayoría de vetas de Antimonio se producen en zonas de actividad volcánica y con frecuencia en las mismas rocas volcánicas. Se encuentran principalmente en antiguas formaciones que van hasta el Carbonífero. Sus depósitos rara vez son de origen sedimentario o epigenético.

El mineral de Antimonio más importante es rómbico (*Antimonio vistazo*) (Antimonio gris, Antimonita o Estibinita), Sb_2S_3 . Contiene 71.7% de Antimonio y se presenta en cristales aciculares negros. Otros minerales son los Óxidos de Antimonio (Valentinita Sb_2O_3 , romboédrico; Senarmontita, Sb_2O_3 , cúbico; Cervantita, Sb_2O_4 , ortorrómbico), Hidróxidos de Antimonio (Estibiconita, $\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Oxi-sulfuros de Antimonio (Kermesita, Pyrostibita, Antimonio rojo, $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$), Antimonio nativo y Sulfuros dobles (Jamesonita, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{PbS}$, que puede contener Plata, tetraedrita, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 4\text{Cu}_2\text{S}_2$ y Livingstonita, $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{HgS}$). Se sabe que hay más de 100 minerales que contienen Antimonio: hay 8 Antimoniuros, 1 Sulfuro (Estibinita), 59 Antimoniuros y Sulfuros mixtos, y 46 Óxidos.

Los depósitos simples de Antimonio consisten principalmente de Estibinita o, raramente, el Antimonio nativo en una ganga silíceo, generalmente con alguna Pirita, y en algunos lugares un poco de Oro y pequeñas cantidades de otros Sulfuros metálicos, principalmente de Plata y Mercurio. La mayoría de estos depósitos de Estibinita simple contienen algunos miles de toneladas de mineral. Los depósitos de este tipo se encuentran en distintos lugares en el mundo como Bolivia, China, México, Rusia y Sudáfrica.

Los complejos depósitos de Antimonio consisten en Estibinita asociada con Pirita, Arsenopirita, Cinabrio, Scheelita o de Sulfosales de Antimonio con distintas cantidades de Cobre, Plomo y Plata, así como los sulfuros de estos metales comunes y Zinc.

En yacimientos complejos donde se extraen principalmente Oro, Plomo, Plata, Tungsteno o Zinc, el Antimonio se recupera como subproducto.

Los minerales de Tetraedrita que se encuentran en Coer d'Alene distrito de Idaho son un ejemplo típico de minerales Plata-Cobre complejos, que se extrae principalmente por su contenido de Plata, Cobre y el Antimonio se recupera, en un concentrado, como un subproducto.

Los depósitos principales de Antimonio identificados en el mundo se estima que contienen $(3 \text{ a } 5) \times 10^6$ t de Sb. Alrededor de 50% de los recursos mundiales están localizados en China, principalmente en el sur en la provincia de Hunan. Recursos de Antimonio de unos $(2 \text{ a } 3) \times 10^5$ t de Sb se encuentran en Bolivia, Sudáfrica, México y la ex Unión Soviética (Asia Central, los Urales y las montañas del Cáucaso). Depósitos de aproximadamente 100,000 t se encuentran en Australia, Italia, la antigua Yugoslavia, Malasia, Tailandia, Turquía y Estados Unidos, mientras que los depósitos pequeños se encuentran en Birmania, Francia, Canadá, Marruecos, Austria, Perú, España y Zimbabwe.

Las tablas III y IV muestran la producción minera mundial de Antimonio, la cual se mantuvo prácticamente constante entre 1987 y 1997.

Desde 1987 China ha dominado la producción de minerales de Antimonio y sus concentrados. Su fuerte posición de mercado con una cuota de aproximadamente el 60-70% de la producción minera mundial de Antimonio se ha mantenido casi constante. Otros países con grandes producciones de materia prima de Antimonio son Bolivia (7.1%), los países de la antigua Unión Soviética (6,8%) y Sudáfrica (4,1%).

La mayor mina de Antimonio en el mundo, Murchinson Range, se encuentra en las tierras bajas del noreste de Transvaal, Sudáfrica. Muchos tipos de minerales están presentes en el cinturón de Murchinson incluyendo el Antimonio, Oro, Mercurio, Cobre, Zinc, Tungsteno-titanífero-magnetita y Esmeraldas. Actualmente, sólo tres de estos productos - Antimonio (de Oro como subproducto), oro y esmeraldas - son explotados. El depósito de Antimonio consiste en su mayor parte de Estibinita (Sb_2S_3), que se extrae a 60 m bajo tierra.

A diferencia de la minería a gran escala en el sur de África, la mayoría de las minas de Bolivia son mucho menores, siendo la mayor Chilcobija (850,000 t), Caracola (120,000 t) propiedad de Empresa Unificada SA (EMUSA) y San Luis (35,000t).

En Bolivia el mineral de Antimonio se extrae a 50 metros bajo tierra. Otros depósitos más pequeños que se minan económicamente se encuentran en Turquía, donde las 400 t de Sb de producción se divide entre muchos yacimientos pequeños [1, 4, 19, 21-23].

Tabla III. Producción minera de Antimonio por país de 1987 a 1997 en tm [4].

País \ Año	1987	1989	1991	1993	1995	1997
Marruecos	467	140	157	168	170	160
Sudáfrica	6,673	5,201	4,485	4,485	5,537	5,000
Zimbabwe	153	136	104	62	37	5
África total	7,293	5,477	4,746	4,715	5,744	5,165
Bolivia	10,635	9,189	7,287	5,556	6,426	8,700
Canadá	3,531	2,818	429	673	684	673
Guatemala	1,880	1191	590	90	665	880
Honduras	30	44	0	0	0	0
<u>México</u>	<u>2,839</u>	<u>1,906</u>	<u>2,752</u>	<u>1,494</u>	<u>1,783</u>	<u>1,909</u>
Estados Unidos	0	2,500	2,300	266	262	356
América total	18,915	17,648	13,358	8,079	9,820	12,518
China	66,400	50,000	58,300	60,000	69,395*	95,000*
Tailandia	569	495	96	620	230	60
Turquía	1,673	1,465	288	111	416	400
Asia total	68,642	51,960	58,684	60,731	70,041	95,460
Europa total**	2,280	2,297	1,757	400	400	
Rusia				7,120	6,000	6,000
Kirguistán				2,500	1,500	1,200
Tayikistán				1,200	1,000	1,200
Ex Unión Soviética total	8,800	2,500	8,500	10,820	8,500	8,400
Australia	1,231	1,419	1,300	1,700	900	1,900
Total mundial	107,161	81,301	89,465	86,445	95,395	123,443

* La producción minera en la fila de China de 60 000 a 120 000 t / año depende de la fuente de la literatura.

** Francia, Austria, Italia, España, República Checa, Eslovaquia, Rumania, la antigua Yugoslavia, Rumania.

Tabla IV. Producción minera de Antimonio por país de 2004 al 2008 en tm [21].

País \ Año	2004	2005	2006	2007	2008
<i>México</i>	-	565	778	414	380
Australia ¹	120	120	1,600	1,010	1,500
Bolivia	2,633	5,098	5,460	3,881	3,500
Canadá ²	88	66	226	162	97
China	125,000	152,000	153,000	163,000	180,000
Guatemala	2,686	1,007	0	1,000	1,000
Kirguistán	20	10	50	10	10
Perú	356	807	810	810	810
Rusia	3,000	3,000	3,500	3,500	3,500
Sudáfrica ²	4,967	5,979	4,362	3,354	2,800
Tayikistán	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Tailandia	52	347	1,409	0	0
Turquía	700	1,200	1,100	1,200	1,300
Total	142,000	172,000	174,000	180,000	197,000

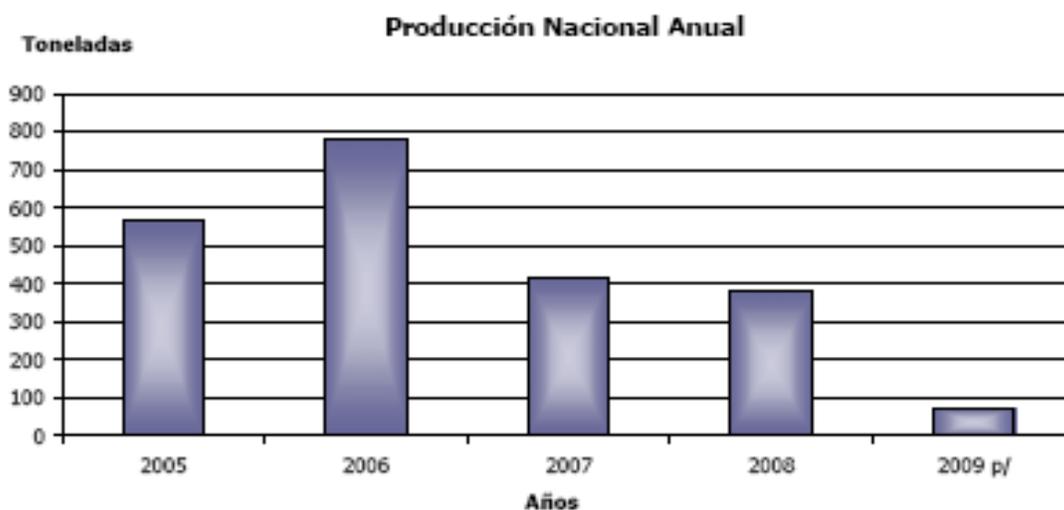
¹Contenido en Antimonio mineral y en concentrados de Plomo y Zinc.

²Contenido en concentrado de Antimonio.

En México, durante la segunda guerra mundial, se llegó a explotar una gran cantidad de Antimonio, pero al término de ésta se abandonaron las minas de Estibinita, en la actualidad la producción de éste metal ha disminuido como lo muestran los siguientes datos (Tablas V y VI, Gráfica 1).

Tabla V. Volumen de la producción por entidad federativa, 2005-2009, (tm) [10].

Estados\Años	2005	2006	2007	2008	2009
Coahuila	319.79	778.00	414.00	380.00	74.00
Nuevo León	245.21	-	-	-	-
Total	565.00	778.00	414.00	380.00	74.00



Grafica 1. Producción Nacional Anual en tm [10].

Tabla VI. Valor de la producción por Entidad Federativa, 2005-2009 (millones de pesos) [10].

Estados\Años	2005	2006	2007	2008	2009
Coahuila	12.023	45.779	25.618	26.141	4.406
Nuevo León	9.219	-	-	-	-
Total	21.242	45.779	25.618	26.141	4.406

II Antecedentes

Historia. El Antimonio se conocía por los chinos desde hace 5000 años. Los antiguos egipcios también lo conocían, pero lo consideraban una variedad de Plomo, una creencia que persistió hasta el siglo XVI. Las primeras técnicas para el procesamiento del *Antimonio* (Antimonio nativo o Estibinita) aparecieron al comienzo de nuestra era. Pedanios Dioskurides y Plinio el Viejo se refieren al Antimonio como *platyophthalmion* (dilatador de los ojos), *calliblephary* (cosmética del párpado), y *gynaikeios* (femenino), ya que el polvo de Sulfuro de Antimonio (III) de entonces era una pomada oftálmica y cosmética codiciada.

La palabra *Antimonium* parece haber sido utilizada por primera vez como Sulfuro de Antimonio (III), en 1050 por Constantinos Africanos. El conocimiento se extendió poco a poco sobre la química de Antimonio y el tratamiento de Antimonio por Paracelso (1526-1541), Andreas Libavius (*Alchemia de* 1597, y el *Arcanorum Syntagmatis*, 1613-1615), Basilio el monje benedictino Valentinus (*Triumphwagen Antimonii*, 1604), Lemery N. (*Traité de l'Antimoine*, 1707), y otras obras de la época iatroquímica.

En una primera etapa, los alquimistas entendieron el significado de Antimonio para separar el Oro de la Plata. La recuperación de *Antimonio crudo* de sus minerales fue descrita en detalle por Ercker Lazarus (1574) y Georgius Agrícola (*De Re Metallica*, 1556) [4].

II.I Beneficio.

El proceso de beneficio depende principalmente del contenido de Antimonio y otros minerales presentes. Otro factor importante es que no estén inter-crecidos o cristalográficamente combinados, los minerales presentes en la roca. Si un mineral de Antimonio no está estrechamente entrelazado con la ganga, usando las técnicas de separación a mano o con plantillas son suficientes para su recolección.

Si el mineral contiene más del 90% de Sb_2S_3 , puede ser vendido directamente como "Antimonio crudo". En algunas minas de Bolivia y Sudáfrica, el alto grado del mineral se trata por técnicas manuales y se vende en trozos como mineral Sb_2S_3 con 60% de Sb aprox.

La Estibinita al tener un bajo punto de fusión (ver Tabla VII), el Antimonio puede extraerse por fusión, si el mineral contiene 45-60% de Antimonio y está libre de Plomo y Arsénico. Cuando el contenido se encuentra entre 5 y 25%, es concentrado en un polvo de combustión en la tostación.

Los minerales de Antimonio pueden contener sulfuros de Antimonio auríferos y Arsenopirita. Beneficiando dichos minerales se pueden reprocesar para extraer los metales preciosos contenidos.

Como regla, minerales de bajo grado, complejos o minerales dispersos en la ganga se benefician por flotación, especialmente si contienen metales preciosos [1, 4].

Tabla VII. Propiedades del Trisulfuro de Antimonio (Sb_2S_3) [28].

Masa molecular	339. 68	g/mol
Temperatura de fusión	550	°C
Temperatura de ebullición	1080-1090	°C
Dureza	2 – 2.5	HB

II.I.I Flotación.

La flotación es un proceso consolidado para recuperar Antimonio y oro en Murchinson, Sudáfrica. La parte principal de este proceso son las operaciones de flotación, que producen un concentrado de Estibinita-Oro como producto intermedio. Diferentes técnicas de flotación han estado en uso desde su creación en 1934, cada cambio en el proceso se debe a las variaciones en el grado del mineral extraído y composición.

Comúnmente el mineral recibido en Murchinson para la trituración tiene un tamaño de partícula menor de 0.4 m y un análisis típico de Sb 1,8%, 0,2% As, y 2 g/t Au.

Antes de la flotación alcanza un tamaño de 65 a 75% a $-75\mu\text{m}$. Un circuito de flotación consta de cuatro bancos paralelos, cuatro paralelos agotativos, dos de limpia, y uno de relimpia. El concentrado producido contiene 58% Sb, 25-40 g/t Au, 0.17% As, 0.18% Pb, 0.11% Ni, 0.17% Cu, 1.9% de Fe, 22,3% S, 9.9% de materia insoluble, 3.0 ppm de Se y 1 ppm de Hg. La recuperación de Antimonio, de este grado varía entre 80 y 88%. El concentrado de Estibinita-Oro se lixivia por cianuración a presión en un reactor tubo digestor, para separar el Oro del Antimonio, y de éste se obtiene el concentrado final de Antimonio de donde se recupera el Óxido de Antimonio crudo y refinado.

En la flotación de Antimonio, se utiliza Nitrato de Plomo como activador, Isobutil Xantato de Sodio como colector principal, Aero prometer 208 o ditiofosfato como colector secundario y promotor para la flotación de Oro. El ditiofosfato tiene una función de alcohol y actúa como espumante, aunque también pequeñas cantidades de otros espumantes, base alcohol se emplean de vez en cuando. Se utiliza dextrina como depresor de ganga. El mineral es naturalmente alcalino debido a la presencia de Dolomita como ganga.

El Ácido Sulfúrico se utiliza para controlar el pH: 6.8 a 7.0 en los bancos primarios, 6.5 a 6.8 en los agotativos y 6 a 6.5 en la limpieza. Adicionalmente, el Cianuro de Sodio se utiliza para deprimir la flotación de minerales de Arsénico [1, 4, 14, 22].

II.I.II Separación de ganga por fusión.

Minerales con más de 40-60% de Sb_2S_3 , libres de Plomo y Arsénico, a menudo se benefician por Piro-Metalurgia. Minerales con menos de 40-45% de Sb_2S_3 no son adecuados para fusión debido a la gran cantidad de ganga que interfiere y provoca que mucho Antimonio se quede en los residuos.

Debido a que la Estibinita (Sb_2S_3) tiene un bajo punto de fusión, 546-548 °C, se puede separar de la ganga por fusión. El producto comercial debe tener estructura cristalina y brillo metálico, y su color debe ser similar al del Grafito. Estas propiedades se logran sólo si después de la fusión de Sulfuro de Antimonio (III), éste enfría muy lentamente.

Las características que deben considerarse para una separación óptima del mineral son: El mejor tamaño de mineral para su tratamiento es de 1 a 4 cm, si es demasiado fino, no fluye el Sb_2S_3 fundido. El intervalo de temperatura más adecuada es de 550-660°C debido a que el punto de ebullición es de 1000°C, siendo la volatilización del Sb_2S_3 antes de la ventilación, dando una fusión correcta. La fusión se realiza en una atmósfera no reductora en crisoles o en hornos de reverbero. Las principales impurezas del Antimonio crudo son el Arsénico, el Plomo y Sulfuro de Hierro [1, 4, 7, 16, 22].

II.II La energía de microondas.

Las microondas están siendo ampliamente usadas en los campos de las comunicaciones, médicas y el calentamiento de alimentos; sin embargo, estos no son los únicos usos. En los últimos años, industrias de la cerámica, construcción y metalúrgica han empezado a investigar el uso de esta tecnología, principalmente en Europa y Estados Unidos. En la actualidad, 2450 MHz es la frecuencia más utilizada para el horno microondas, que fue inventado por Percy L. Spencer hace casi 50 años.

La energía de microondas es una radiación electromagnética no ionizante con frecuencias en el rango de 300 MHz a 300 GHz. Las frecuencias de microondas incluyen tres bandas: la frecuencia ultra alta (UHF, 300 MHz a 3 GHz), la frecuencia súper-alta (SHF: 3 GHz a 30 GHz) y la frecuencia extremadamente alta (EHF: 30 GHz a 300 GHz) [2].

Las microondas son generadas por un magnetrón y pueden ser propagadas por el espacio de modo que sean absorbidas o reflejadas por un material distante. La frecuencia para las microondas más utilizada es la de 2450MHz debido a que en ésta se excita más rápido la molécula del agua.

El calentamiento en un horno de microondas depende, a diferencia de los hornos convencionales, de las características del material y no del medio, lo que origina una clasificación de estos según; absorban, dejen pasar (sean transparentes) o reflejen la energía de microondas (figura 1).

Para los minerales, el calentamiento depende de su composición, estructura interna, cantidad de masa a calentar, potencia del horno y tiempo de exposición del mineral a las microondas [2, 20, 24].

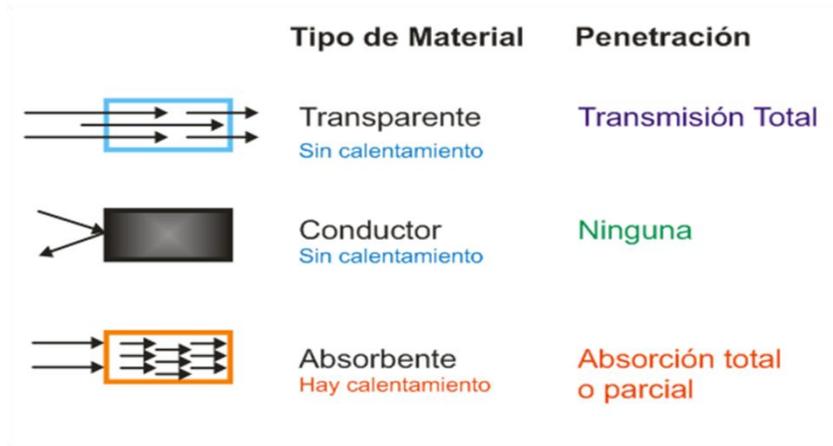


Figura 1. Tipos de comportamiento frente a las microondas [2].

En el procesamiento de minerales se pueden utilizar varias frecuencias de microondas, en la figura 2 se muestra la clasificación de las radiaciones.

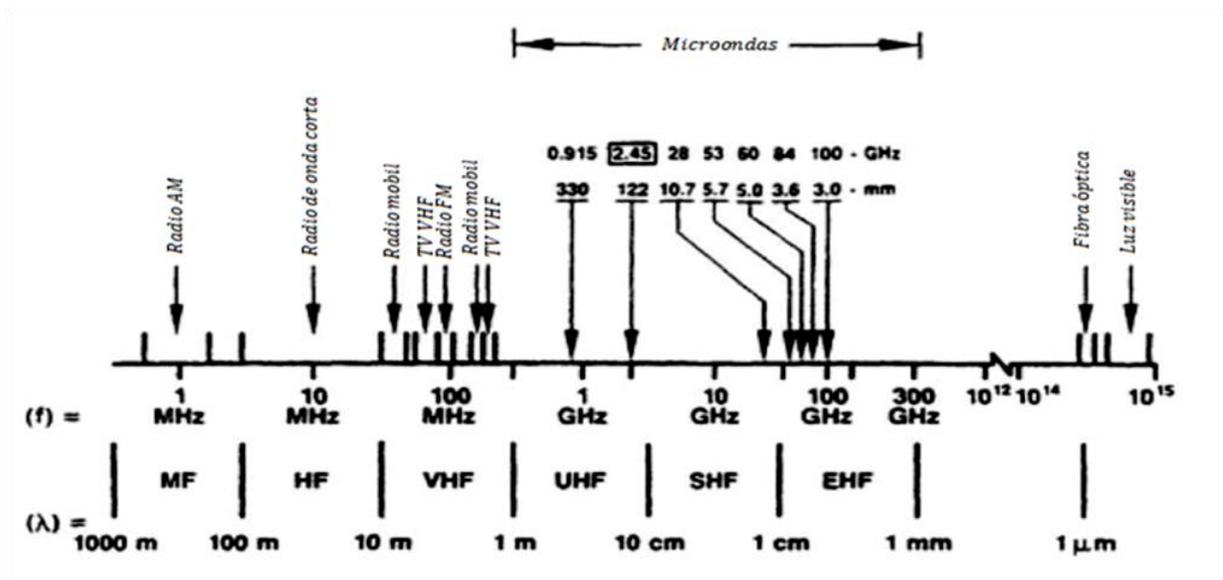


Figura 2. Clasificación de las radiaciones mostrando la frecuencia y rango [25, 26].

La energía de microondas es el resultado de energía eléctrica con una eficiencia de conversión de aproximadamente 50 % para 2450 MHz y 85 % para 915 MHz [25].

La conversión de energía de microondas en calor, es un proceso que implica la interacción entre los campos de microondas y las propiedades conductivas o dieléctricas del material [26].

Las microondas poseen características únicas que no están disponibles en los procesos convencionales para el procesamiento de materiales. Algunas características clave en la interacción de las microondas con los materiales son (tabla VIII):

Tabla VIII. Características, beneficios y desventajas de las microondas en el procesamiento de materiales [25, 26].

Característica	Descripción	Beneficios (sobre calentamiento convencional)	Desventajas
1. Radiación penetrante	<ul style="list-style-type: none"> *Los materiales se calientan internamente. *Gradientes de calentamiento inversos (ΔT). *Menores temperaturas de superficie. *Respuesta instantánea de la temperatura al poder de las microondas. *Baja resistencia a las fluctuaciones de temperatura. *El aplicador de microondas puede estar alejado de la fuente de poder. 	<ul style="list-style-type: none"> *Calentamiento de grandes secciones de manera uniforme. *El ΔT favorece la infiltración de vapores a la matriz. *Remoción de gases sin rompimiento. *Mejora la calidad y rendimiento del producto. *Síntesis de materiales y compuestos. *Automatización, control preciso de temperatura. *Rápida respuesta al nivel de energía. *Calentamiento en un ambiente limpio. 	<ul style="list-style-type: none"> *Materiales difíciles de calentar (transparentes a las microondas). *Rompimiento en puntos calientes. *Gran ΔT en materiales con baja conductividad térmica y calentamiento no uniforme. *Bajo control de la temperatura interna. *Requiere del diseño de nuevos equipos y reactores.

<p>2. Campos de distribución controlables</p>	<p>*Gran concentración de energía *Optimiza el nivel de energía contra el tiempo. *Las ondas milimétricas pueden ser enfocadas o desenfocadas, y ajustadas de acuerdo a las necesidades.</p>	<p>*Calentamiento preciso de regiones seleccionadas. *Automatización de procesos, flexibilidad, ahorro de energía. *Síntesis de materiales compuestos, polvos y recubrimientos.</p>	<p>*Equipo más costoso, especializado y complejo.</p>
<p>3. La pérdida dieléctrica se acelera por encima de la temperatura crítica.</p>	<p>*Calentamiento muy rápido</p>	<p>*Procesamiento rápido (en un factor de 2-1000x). *Calienta materiales a más de 2000°C. *Se pueden calentar materiales transparentes a las microondas por encima de su temperatura crítica.</p>	<p>*Puntos calientes *Temperatura no uniforme *Control de pérdida de temperatura.</p>
<p>4. Diferentes comportamientos ante los materiales</p>	<p>*Calentamiento selectivo de las fases internas o de superficie, de aditivos o constituyentes.</p>	<p>*Calentamiento de materiales transparentes a las microondas por medio de aditivos. *Calentamiento híbrido (contenedores activos) *Síntesis de materiales. *Calentamiento selectivo de zonas. *Reacciones químicas controladas mediante el uso de contenedores transparentes a las microondas.</p>	<p>*Reacciones con impurezas. *Contaminación materiales aislantes u otras fases.</p>
<p>5. Autolimitación</p>	<p>*El calentamiento selectivo termina después de que ciertos procesos han sido completados.</p>	<p>*El término de ciertos cambios de fase es auto regulado.</p>	<p>*Dificultades para mantener la temperatura.</p>

II.II.I Interacción de minerales con las microondas [25, 26].

El mecanismo principal para la conversión de energía de microondas en calor en la mayoría de los minerales, es la conducción iónica; es decir, que el campo electromagnético inducido forma una corriente eléctrica en el material (o parte de él) causando pérdida óhmica lo que produce la generación de calor. Puesto que la penetración del campo electromagnético en el material ocurre a la velocidad de la luz y la inducción solo ocurre en esos constituyentes que son receptores, la generación de calor es casi instantánea en el receptor, aunque los efectos térmicos no son observados a lo largo de todo el material debido a la conducción térmica lenta.

El calentamiento de los materiales en un horno de microondas depende básicamente del factor efectivo de pérdida ϵ'' y la constante dieléctrica del material ϵ' , que a su vez depende de la frecuencia de la microonda y la temperatura del material. La constante dieléctrica es una medida de la habilidad del material para retardar la energía de microondas mientras ésta pasa a través de un cuerpo. El factor de pérdida es una medida de la habilidad del material para disipar la energía; es decir, el factor de pérdida representa la cantidad de energía de microondas entrante que se pierde en el material, por ser disipada como calor.

El ángulo de fase, δ , se refiere al tiempo que tarda en polarizarse un material. La tangente de pérdida, $\tan \delta$, indica la habilidad del material para convertir energía absorbida en calor y es el parámetro más importante en el procesamiento de materiales con microondas.

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

En materiales absorbentes los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica o las distorsiones producidas por dipolos inducidos o permanentes, pueden provocar calentamiento. La permitividad compleja es una medida de la habilidad de un dieléctrico para absorber y preservar energía eléctrica potencial.

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

G.van Weert et al. [32] propone la separación de minerales sulfurados a través de la tecnología de microondas e infrarrojo, dado que los sulfuros minerales se calientan más rápido que la ganga que acompaña al mineral y esto se puede identificar con el equipo infrarrojo. Los sulfuros a pesar de ser semi-conductores tienen una gran capacidad de adsorción de la energía de microondas, donde el tamaño y distribución del sulfuro pueden llegar a facilitar o obstaculizar el calentamiento, esto es, que entre más disperso se encuentre el sulfuro menos será su velocidad de calentamiento. Sus experimentos los realizo con una frecuencia de microonda de 2,450 MHz y cada mineral con diferente tamaño de grano y distribución (separados o juntos), resultando que entre menor sea el tamaño de grano y la distribución más junta, el calentamiento del sulfuro se realiza con mayor rapidez.

En la actualidad existen equipos capaces de separar materiales por susceptibilidad como por Ej. para el reciclaje pero aún no para minerales sulfurados, ya que pueden ser poco visibles o invisibles por estar dispersos en la roca. La tecnología de Rayos X no es apta para este proceso porque solo indica la concentración de elementos por su número atómico y no necesariamente de sulfuros.

III. Proceso de tostación para sulfuros.

Para la recuperación del metal presente en un mineral como sulfuro es necesario pasarlo por varias etapas de proceso, la primera que se denomina Tostación, se realiza en un Horno, a alta temperatura se hace reaccionar el mineral con el Oxígeno a fin de separar el Azufre y se puede obtener dependiendo de la temperatura y las condiciones como gas, Dióxido de Azufre, en general se busca aprovechar el Azufre (p. ej. fabricar H_2SO_4 o regular las condiciones para formar un Sulfato del metal) resulta un proceso muy ingenioso, no se utilizan equipos muy complicados pero sí ha sido necesario un profundo conocimiento de la materia prima y del efecto del calor (la reacción de oxidación del Azufre es exotérmica) sobre ésta para diseñar un proceso industrial que soluciona los problemas que las impurezas en el material de partida provocan [29].



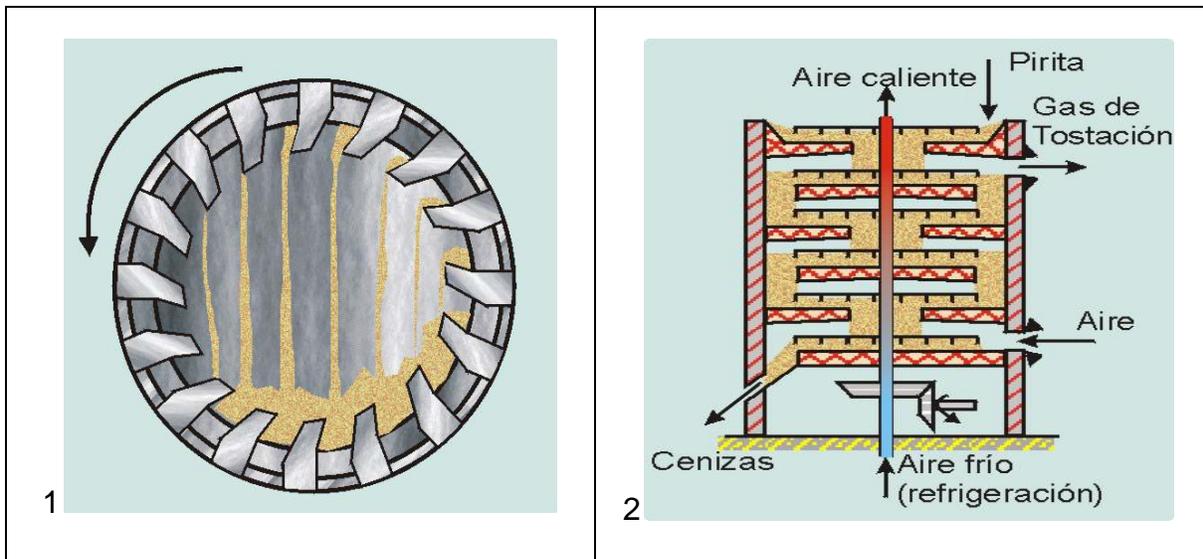
III.I Tostación ordinaria

La tostación de sulfuros es un proceso de reacción Gas-Sólido en un horno (especial) en el que se pone en contacto aire en grandes cantidades, a veces enriquecido con Oxígeno, con los concentrados de mineral de sulfuro. El horno en que se realiza la tostación su diseño es muy variado, principalmente por el tipo de mineral a tratar y las impurezas presentes y segundo debido a los avances tecnológicos el diseño se va modificando, al producto final de la tostación generalmente se le denomina "calcinado". En la Figura 3 se muestran diferentes tipos de hornos. La elección del tipo de horno también está influenciada por el tipo de proceso al que ha de someterse el producto de tostación después de la tostación.

Se emplean los hornos de hogar múltiple y de lecho fluidizado, cuando el tamaño de partícula del mineral está debajo de la malla 150 y la generación de polvo no es un problema de salud pública. Debido a su versatilidad se emplean mucho más los hornos de lecho fluidizado, son más compactos y la capacidad de producción es mayor, el horno de hogar múltiple se emplea en procesos intermitentes.

La banda sinter se emplea para minerales en los que además de desulfurar la generación de polvo si es un problema de salud pública, como es el caso de los concentrados de Plomo. En este caso en el horno no únicamente se desulfura sino que se agrega aglutinantes.

Los hornos rotatorios se emplean más para la industria del cemento, un diseño particular de este tipo de hornos son los hornos tubulares rotatorios que se emplean mucho en la producción de Antimonio y Mercurio.



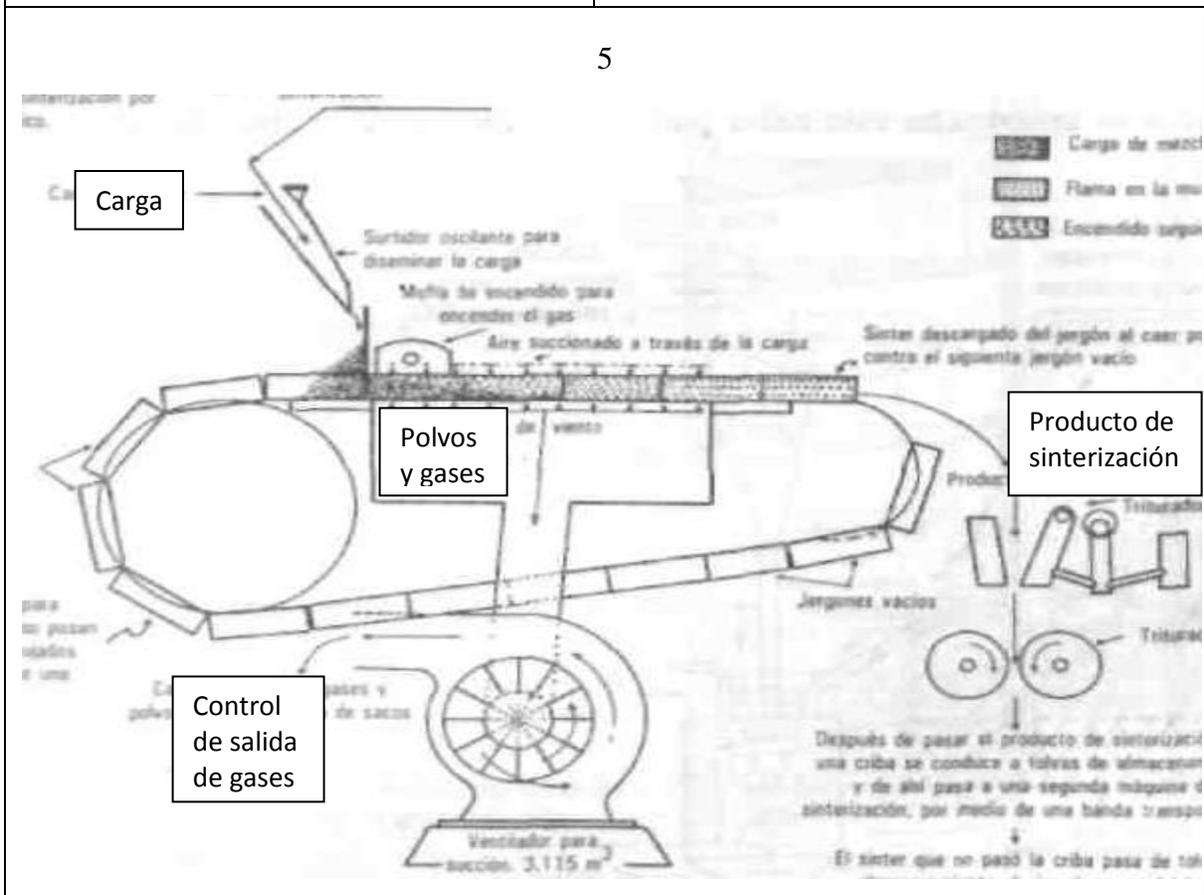
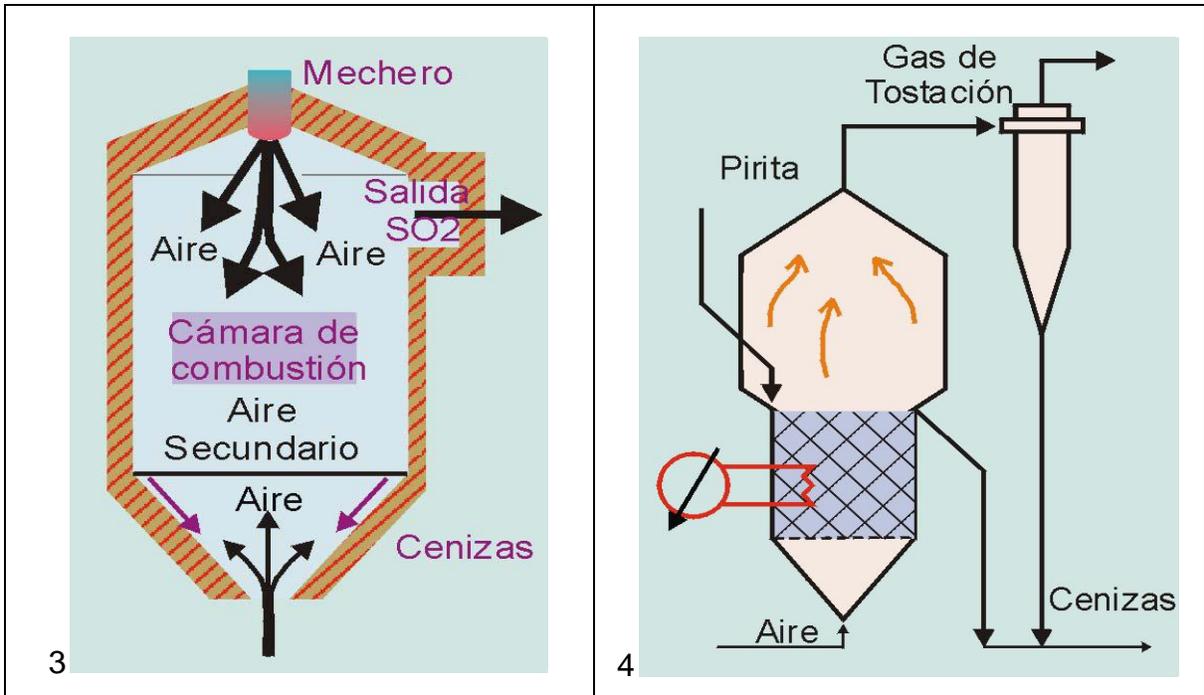


Figura 3. Horno rotatorio (1), Horno de hogar múltiple (2), Horno flash (3), Horno de fluidificación (4), Horno Dwight Lloyd (sinterizado o banda sinter) (5) [29].

Para la realización de la tostación, el mejor tipo de horno es el primero, el horno cilíndrico rotatorio, el cual utiliza como combustible carbono o coque, y con objeto de evitar un calentamiento a travez de la combustión de carbono-coque si insufla aire precalentado, el cual se calienta en el exterior de éste, se obtiene un rendimiento del 95 al 98 %. Las dificultades derivadas de una prefusión de la carga y de la formación de Sb_2O_4 , son aliminadas a travez del horno ciclon. Aquí de manera consiente se calienta a 1450 °C en donde todos los componentes de la escoria se licuan y el Sb_2O_4 eventualmente formado se descompone en Sb_2O_3 y O_2 . En la camara de ciclon se insufla aire de manera tangencial y precalentado a 570 °C, en el cual se fluidiza la carga a travez de un tubo el concentrado, los fundentes y cabon de madera (de 1 a 1.5% de la cantidad de concentrado). La mezcla de escoria y mata fluyan en la pared del ciclon hasta un precipitador, los gases formados por SO , Sb_2S_3 y Sb_2O_3 pasan a una camara de pos combustion para oxidarse a CO_2 y Sb_2O_3 , y finalmente se separan en una casa de sacos.

III.II Tostación de sulfuros y óxidos con microondas [2, 24, 25].

Se ha demostrado que la energía de microondas tiene un potencial considerable para la fundición de metales ferrosos y no ferrosos y también para una gran gama de metales, procesos de fundición, sinterización y secado de materiales. También se ha considerado la aplicación de microondas para la reducción de Óxidos metálicos. Algunos investigadores han considerado la aplicación de microondas para la extracción de Oro.

El proceso de reducción de concentrados de Ilmenita en un horno de microondas arroja resultados similares a los de un horno convencional, pero la reducción total puede ser lograda en un tiempo mucho menor (con horno de microondas 8 min a 750 W; con horno convencional 8 hrs. a 800 °C).

Desde 1967 se aplicó la energía de microondas para calentar Óxidos metálicos de grado reactivo y Sulfuros. Las microondas de 2450 MHz fueron aplicadas al calentamiento de 10 a 200 g de muestra de polvo por experimento (Tabla IX).

Tabla IX. Calentamiento con microondas de algunos óxidos y sulfuros [2].

Compuesto	Tiempo (min)	Max. Temp. (°C)	Compuesto	Tiempo (min)	Max. Temp. (°C)
Al ₂ O ₃	24	1900	FeS	6	800
C	0.2	1000	MgO	40	1300
CaO	40	200	MnO ₂	---	---
Co ₂ O ₃	3	900	MoO ₃	46	750
CuO	4	800	MoS ₂	0.1	900
CuS	5	600	Ni ₂ O ₃	3	1300
Fe ₂ O ₃	6	1000	PbO	13	900
Fe ₃ O ₄	0.5	500	UO ₂	0.1	1100

Los compuestos de color oscuro se calientan rápidamente a altas temperaturas (1000°C), en comparación a los de colores claros. Por otra parte, se realizó una clasificación de los materiales de acuerdo a su velocidad de calentamiento en hiperactiva, activa, difíciles de calentar y los inactivos (Tabla X).

Tabla X. Clasificación de algunos materiales de acuerdo a su velocidad de calentamiento [2].

Material y clasif.	Vel. de calent.	Temp. max. (°C)	Material y clasif.	Vel. de calent.	Temp. max. (°C)
(a) Hiperactivos	~ °C/s		(b) Activos	~ °C/min	
UO ₂	200	1100	FeS	135	800
MoS ₂	150	900	CuS	120	600
C	100	1000	(c) Dif. de calentar	~ °C/min	
Fe ₃ O ₄	20	500/1000	Al ₂ O ₃	80	1900
FeS ₂	20	500	PbO	70	900
CuCl	20	450	MgO	33	1300
MnO ₂	---	---	ZnO	25	1100
(b) Activos	~ °C/min		MoO ₃	15	750
Ni ₂ O ₃	400	1300	(d) Inactivos	~ °C/min	
Co ₂ O ₃	300	900	CaO	5	200
CuO	200	800	CaCO ₃	5	130
Fe ₂ O ₃	170	1000	SiO ₂	2-5	70

La energía de microondas puede ser eficaz en el calentamiento de los minerales y compuestos inorgánicos.

En 1984, se reportaron los resultados del calentamiento de 40 minerales con energía de microondas (2450 MHz) (Tablas XI, XII y XIII).

Tabla XI. Minerales expuestos a la irradiación de microondas (2450 MHz, 150 W, 5 min de exposición) [2].

Clase de mineral	Minerales o compuestos
Carbonatos	Aragonita, Calcita, Dolomita y Siderita.
Jarosita - tipos de compuesto	Argentojarosita, Natrojarosita sintética (residuo de Planta-Zinc), Plumbojarisita sintética (residuo de Planta-Zinc).
Silicatos	Almandina, Allanita, Anortita, Gadolinita, Muscovita, Feldespato Potásico, Cuarzo, Titanita, Zircón.
Sulfatos	Barita, Yeso.
Otros	Fergusonita, Monazita, Esfalerita, Estibinita

Tabla XII. Resultados de los experimentos del calentamiento de óxidos minerales y de uranio (2450 MHz, 3-5 min de exposición) [2].

Mineral	Potencia (W)	Respuesta al calentamiento	Producto
Allanita	>150	No se calienta	No cambia
Casiterita	40	Se calienta fácilmente	No cambia
Columbita	60	Difícil calentar cuando está frío	Minerales fundidos de niobio
Fergusonita	>150	No se calienta	No cambia
Hematita	50	Se calienta fácilmente	No cambia
Magnetita	30	Se calienta fácilmente	No cambia
Monacita	>150	No se calienta	No cambia
Pitchblenda	30	Se calienta fácilmente	Se fusiona UO_2 con U_3O_8

Tabla XIII. Resultados del calentamiento de minerales con microondas (2450 MHz, 3-5 min de exposición) [2].

Mineral	Potencia (W)	Respuesta al calentamiento	Producto
<i>Estibinita</i>	>100	<i>No se calienta</i>	<i>No cambia</i>
Arsenopirita	80	Se calientan algunas partes	Humos de S y As, algunas fusiones, Pirrotita, As, Fe, Arsínido y Arsenopirita
Bornita	20	Se calienta fácilmente	Algunos cambios de Bornita-Calcopirita-Digenita; algunos no cambian
Calcopirita	15	Se calienta fácilmente con emisiones de Azufre	2 Sulfuros Cu-Fe o Pirita y Cu-Fe-S
Covelita	100	Difícil de calentar, emisiones de azufre	Se sinteriza la composición de $(Cu,Fe)_9S_5$
Galena	30	Fácil calentamiento con mucha arcilla	Sinteriza la masa de galena
Niquelita	100	Difícil de calentar	Algo se funde
Pirita	30	Fácil calentamiento, emisiones de humo de S	Pirrotita y humos de S
Pirrotita	50	Fácil calentamiento con arcillas a alta temperatura	Algo se funde
Esfalerita (Alto Fe)	100	Difícil de calentar cuando está frío	Cambia a Wortzita
Esfalerita (Bajo Fe)	>100	No se calienta	No cambia
Tenantita	100	Difícil de calentar cuando esta frío	Se funde, humos de As
Tetraedrita	35	Fácil de calentar	Se funde

En 1987, la Oficina de Minas de EE.UU. informó de resultados encontrados en las pruebas de calentamiento por microondas, a 2450 Mhz, de una serie de minerales y compuestos inorgánicos de grado reactivo. Mismas que se llevaron a cabo cada una con 25 g de mineral. En las tablas XIV y XV se muestran los resultados.

Tabla XIV. Efecto de las microondas en la temperatura de reactivos, compuestos y elemento [2].

Formula Química	Temp. °C	Tiempo min	F. Quím.	Temp °C	Tiempo min	F. Quím.	Temp °C	Tiempo min
Al	577	6	Hg	40	6	Pb	277	7
AlCl ₃	41	4	HgCl ₂	112	7	PbCl ₂	51	2
C	1283	1	HgS	105	7	S	163	6
CaCl ₂	32	1.75	KCl	31	1	Sb	390	1
Co	697	3	Mg	120	7	SbCl ₃	224	1.75
Co ₂ O ₃	1290	3	MgCl ₂ •6H ₂ O	254	4	Sn	297	6
CoS	158	7	MnCl ₂	53	1.75	SnCl ₂	476	2
Cu	228	7	MnO ₂	1287	6	SnCl ₄	49	8
CuCl	619	13	MnSO ₄ •H ₂ O	47	5	Ta	177	7
CuCl ₂ •2H ₂ O	171	2.75	Mo	660	4	TiCl ₄	31	4
CuO	1012	6.25	MoS ₃	1106	7	V	557	1
CuS	440	4.76	NaCl	83	7	YCl ₃	40	1.75
Fe	768	7	Nb	358	6	W	690	6.25
FeCl ₂	33	1.5	NH ₄ Cl	31	3.5	WO ₃	1270	6
FeCl ₃	41	4	Ni	384	1	Zn	581	3
FeCl ₃ •6H ₂ O	220	4.5	NiCl ₂	51	2.75	ZnCl ₂	609	7
Fe ₂ O ₃	134	7	NiO	1305	6.25	Zr	462	6
Fe ₂ (SO ₄) ₃ •9H ₂ O	154	6	NiS	251	7			

Tabla XV. Efecto del calentamiento con microondas en minerales naturales [2].

Mineral	Comp. química	Temp. °C	Tiempo mínimo	Mineral	Comp. química	Temp. °C	Tiempo mínimo
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	82	7	Calcita	CaCO ₃	74	4.25
Arizonita	Fe ₂ O ₃ • 3TiO ₂	290	10	Molibdenita	MoS ₂	192	7
				Orpimente	As ₂ S ₃	92	4.5
Calcocita	Cu ₂ S	746	7	Ortoclasa	KAlSi ₃ O ₈	67	7
Calcopirita	CuFeS ₂	920	1	Pirita	FeS ₂	1019	6.76
Cromita	FeCr ₂ O ₄	155	7	Pirrotita	Fe _{1-x} S	886	1.75
Cinabrio	HgS	144	8	Cuarzo	SiO ₂	79	7
Galena	PbS	956	7	Esfalerita	ZnS	87	7
Hematita	Fe ₂ O ₃	182	7	Tetraedrita	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	151	7
Magnetita	Fe ₃ O ₄	1258	2.75	Zircón	ZrSiO ₄	52	7

Los resultados de las pruebas mostraron que, a altas temperaturas, se obtiene exceso de Carbón y Óxidos de metales. La mayoría de los Sulfuros de metal calentaron bien, pero sin un patrón consistente, minerales de ganga como Cuarzo, Calcita y Feldespato no se calentaron suficientemente. Éste estudio también reveló que el rápido calentamiento de minerales de mena, en un horno de microondas, es tal que permite crear microfisuras a lo largo de los límites de los minerales en el grano. Este tipo de microfisuras podría mejorar la eficiencia en una posterior molienda.

Posteriormente en 1990, se dieron a conocer los resultados de pruebas en horno de microondas de varios minerales como Óxidos, Sulfuros y Carbonatos. Las pruebas se realizaron con 50 g de material cada una, con granulometría de - 200 mallas y una exposición de 4 minutos (Tabla XVI).

Tabla XVI. Efecto del calentamiento con microondas en la rapidez del incremento de temperatura de varios minerales (500 W, 2450 MHz) [2].

Minerales	Composición química	Tiempo mín.	Temp. °C
Estibinita	Sb_2S_3	4	Temp. amb.
Jamesonita	$Pb_2Sb_2S_3ZnS$	2	>850
Titanomagnetita	$xTiO_2 \cdot yFe_3O_4$	4	>1000
Galena	PbS	4	>650
Calcopirita	$CuFeS_2$	4	>400
Pentlantita	$(Fe,Ni)_{9-x}S_8$	4	>440
Pirrotita niquelífera	$(Fe,Ni)_{1-x}S$	4	>800
Concentrado sulfuro Cu-Co	$xCu_2S \cdot yCoS$	4	>800
Esfalerita	ZnS	4	>160
Molibdenita	MoS_2	4	>510
Pirrotita	$Fe_{1-x}S$	4	>380
Bornita	Cu_3FeS_4	4	>700
Hematita	Fe_2O_3	4	>980
Magnetita	Fe_3O_4	4	>700
Limonita	$mFeO_2 \cdot nH_2O$	4	>130
Casiterita	SnO_2	4	>900
Hidrato de cobalto	$CoO \cdot nH_2O$	4	>800
Molibdato de Plomo	$PbMoO_4$	4	>150
Titanato de Hierro	$FeTiO_3$	4	>1030
Rutilo	TiO_2	4	Temp. amb.
Carbonato de plomo	$PbCO_3$	4	>180
Carbonato de zinc	$ZnCO_3$	4	>48
Siderita	$FeCO_3$	4	>160
Serpentina	$Mg(Si_4O_{11})(OH)_3$	4	>200
Melaconita	$(Cu_2,Al_3)H_{2-x}(Si_2O_3)(OH)_4$	4	>150
Óxido de Antimonio	Sb_2O_3	4	>150

En 1991, la Oficina de Minas de EE.UU, publicó los siguientes resultados, pero ahora modificando la potencia (W), los cuales se muestran en la tabla XVII.

Tabla XVII. Índice de calentamiento de varios minerales y compuestos químicos en función de la potencia de las microondas (2450 MHz) [2].

Form. química	Peso de muestra g	500 W		1000 W		1500 W		2000 W	
		Temp. °C	Tiempo min						
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	15	385	7	463	7	498	7	547	7
CaCl_2	17	35	7	43	7	53	7	58	7
CaCO_3	10	32	7	42	7	51	7	55	7
CuCl	25	425	3	400	1	400	0.75	462	0.5
CuFeS_2	25	908	0.75	930	0.33	>1500	0.25	>1200	0.13
CuO	25	1083	1.5	1088	0.25	1088	0.5	>1200	0.25
Cr_2O_3	20	84	7	>1200	4	>1250	2.5	>1200	2
FeCr_2O_4	30	110	7	>1200	6.25	>1200	3.25	>1200	2
Fe_3O_4	25	1118	7	1144	3.5	1123	3	905	1
FeS_2	20	698	7	800	7	700	0.75	375	0.17
PbS	50	984	0.5	992	0.4	---	---	---	---
SiO_2	25	33	7	44	7	55	7	73	7
TiO_2	10	67	7	109	7	150	7	228	7
ZnO	9.5	87	7	128	7	184	7	301	5.75
ZnS	30	139	7	236	7	>1200	6	>1200	3.75

III. III Tostación de Sb_2S_3 [4].

En 1981, se instaló la planta de Bermejillo, Durango (Peñoles) para la fabricación de Sb_2O_3 .

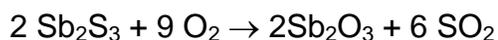


Imagen 1. Horno rotatorio(1), Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles(2).
Cámaras de deposición. Cámara Nacional de Industrias, Bolivia

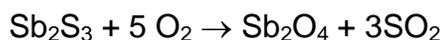
El Sulfuro de Antimonio se puede oxidar a Óxido de Antimonio (III) (volátil en la tostación) o a Óxido de Antimonio (IV) (no volátil o inertes de tostación). El control del horno en la producción del Óxido de Antimonio (IV) no volátil es relativamente sencillo, sin embargo el Óxido no se separa del residuo. De tal manera que si el mineral contiene una alta proporción de ganga, se tendrán dificultades en la reducción.

El tostado tiene la ventaja de que los volátiles de Sb_2O_3 se producen de forma selectiva con 98% de rendimiento y se separan de la ganga, que contiene los metales preciosos en una forma recuperable. Sin embargo, la temperatura y el control del horno son difíciles. El óxido se forma entre 290 y 340°C en una atmósfera oxidante, y la velocidad de reacción alcanza su máximo a 500°C, en la que el Óxido de Antimonio (IV) comienza a formarse.

La reacción básica es:



Si hay demasiado Oxígeno, se forma el Óxido de Antimonio (IV):



Por encima de 560°C, la velocidad de reacción disminuye considerablemente. Durante la tostación, el Óxido de Antimonio (IV) puede reaccionar con el Sulfuro de Antimonio (III) resultando Óxido de Antimonio (III):



Por lo tanto, el proceso debe diseñarse de manera que se forme rápidamente y preferentemente Sb_2O_3 . La temperatura debe ser suficientemente alta como para garantizar la volatilización adecuada y, el suministro de Oxígeno debe mantenerse bajo para inhibir la formación de Óxido de Antimonio (IV). Sin embargo, si la temperatura es demasiado alta, parte de la carga se fundirá sobre otros granos de Sulfuro, y evitará una óptima oxidación. Durante la condensación del Óxido de Antimonio (III), el contenido de Oxígeno en la fase gaseosa debe mantenerse lo suficientemente baja para evitar la formación de Óxido de Antimonio (IV).

El nivel de la temperatura se rige por el contenido de Sulfuro en el mineral. Minerales de bajo grado de Sb_2S_3 pueden ser tostados entre 850 y 1000°C. Si minerales ricos en Sb_2S_3 son tostados, el límite superior es el punto de fusión del sulfuro (546°C); en la práctica, la temperatura no debe superar los 400°C. El grado de oxidación es controlado por carbón vegetal o polvo de coque, combinado con la carga, admitiendo sólo la cantidad de aire necesaria para formar Monóxido de Carbono y Óxido de Antimonio (III). El Monóxido de Carbono inhibe la oxidación a Óxido de Antimonio (IV).

A pesar de todo, la formación de Óxido de Antimonio (IV) no puede ser suprimida por completo. Óxido de Antimonio (IV), Óxido de Plomo (II) y polvos del humo son obtenidos en la primera condensación. El Óxido de Antimonio (III) se condensa en segundo lugar, y el muy volátil Óxido de Arsénico (III) en último lugar. Si la concentración de Oxígeno en el horno es demasiado baja, se puede producir una oxidación parcial y dar una mezcla de Óxido y Sulfuro fundido a 485 ° C. Si la concentración de Oxígeno es demasiado alta, puede formar Arseniatos y Antimoniatos de Plomo, Cobre y otros metales que pasan a la escoria.

Un tamaño de grano de 5-10 cm de Estibinita en la tostación es suficiente en los procesos convencionales, debido a que la nueva superficie está siempre expuesta para la reacción resultado de la volatilización del Trióxido. Muchos minerales de baja ley pueden ser molidos de manera más fina para separar el Sulfuro de la ganga. El rendimiento depende del proceso y del contenido de sulfuro en el mineral, y varía entre el 60 y 90% o más.

Si el Óxido de Antimonio consiste de cristales muy finos, se adhiere con firmeza a los dedos, y no se aglomera, se considera de buena calidad. El óxido debe ser de color blanco, un tinte rojizo indica la presencia de Sulfuro de Antimonio (III). El tono amarillento se debe a Óxidos de Selenio y Plomo (II). El contenido de Arsénico debe de estar en el orden del 0.1%. Especificaciones y tamaños de grano típicos se enlistan en la siguiente tabla XVIII.

Tabla XVIII. Especificaciones y tamaño de grano típicos del Trióxido de Antimonio [4].

Sb ₂ O ₃	99.5 %
Sb ₂ O ₄	0.209 %
As ₂ O ₃	0.11 %
PbO	0.15 %
Fe ₂ O ₃	0.03 %
Sn	0.001 %
S	0.18 %
Solubilidad en Ácido Tartárico	> 99.5 %
Solubilidad en agua	< 0.4 %
Medida de blancura por reflectometría	> 90 %
Distribución de tamaño	
0 – 1.5 μm	60 %
1.5 – 3 μm	38 %
> 3 μm	2 %
> 44μm	0.1 %
Densidad aparente	0.8 kg/l

El Óxido de Antimonio (III) refinado comercial, puede ser producido por un segundo proceso de tostación en el que, el óxido crudo se tuesta de nuevo bajo condiciones controladas. Especialmente la separación de Arsénico y Antimonio puede ser un factor importante para la producción de Óxido de Antimonio de alta calidad. Aunque el Óxido de Arsénico tiene un valor muy bajo, es muy penalizado para la producción del Óxido de Antimonio.

Minerales de antimonio que contienen *Mercurio*, son pre-procesados, generalmente deben ser tostados por debajo de 400°C para volatilizar el Mercurio. La temperatura debe ser controlada con precisión, regulando la admisión de aire para evitar recalentar la carga y así volatilizar compuestos de Antimonio. El mineral pre-tostado todavía contiene el Sulfuro de Antimonio. El mineral es removido del horno y enfriado lentamente bajo la exclusión de aire en especial con carbón y el Antimonio es recuperado por reducción o precipitación.

Los *hornos de tostación* más comúnmente encontrados en la actualidad, son hornos rotatorios. El rendimiento no depende de la ley del mineral, los minerales de Sulfuro de Antimonio no afectan la eficiencia de los hornos; por lo tanto, el pretratamiento y flotación de minerales de bajo grado es innecesario. Los hornos rotatorios además son convenientes para minerales de óxido-sulfuro, reduciendo al principio el Antimonio a metal. El metal volatiliza y es oxidado a Óxido de Antimonio (III) y, es libre de impurezas no volátiles y de gases producidos en la reducción. Algunos hornos rotatorios se calientan, pero no por quemadores, de aire caliente, dentro de ellos. El flujo de gas es mucho menor que en el quemador que calienta los hornos viejos y menos ganga se arrastra en la corriente de gas. Sin embargo, el aire caliente no evita del todo picos de temperatura con la fusión de la carga.

Óxido de Antimonio crudo (81% Sb, 0,3% As, 0,15% Ni) es producido por Murchinson, en Sudáfrica por volatilización en el tostado de concentrado de sulfuro en horno rotatorio. Las temperaturas en el horno están en el intervalo de 1100 - 1200 °C, por lo que la oxidación de Sb_2S_3 a Sb_2O_3 se produce en fase gaseosa. La conversión de Estibinita al óxido se lleva a cabo por el Proceso Chemetron, que presenta características únicas, abarcando el control de oxidación y enfriamiento. Mientras que el Óxido de Antimonio se elimina del horno continuamente, los elementos no volátiles permanecen en el horno y son removidos en campañas de des-escorificado. El índice de alimentación del horno, la posición del quemador y los índices de control del proceso de enfriamiento son parámetros importantes que afectan la pureza del producto y la recuperación.

Trióxido de Antimonio refinado de 99.5% de pureza es producido por refinación de óxido crudo bajo rígidas condiciones controladas.

El horno de fundición ciclón elimina la fusión de la carga. Éste horno se usó por primera vez en occidente para fundir Antimonio en Vinto, Bolivia. El tostador convencional de Antimonio consume grandes cantidades de carbón y, la falta de carbón nacional ha favorecido el horno de ciclón. La alimentación contiene al menos el 60% de antimonio y menos de 0,5% de plomo más arsénico. El Antimonio es volatilizado como Sulfuro de Antimonio, quemado y separado en una casa de sacos como Óxido de Antimonio (III). El óxido impuro es peletizado y fundido en un horno rotatorio. La escoria del ciclón contiene cerca del 1% de Antimonio [1, 2, 7, 13-16, 22, 27].

IV. Tostación volátil de Sb_2S_3 durante su tostación volátil a Sb_2O_3 en horno de resistencia eléctrica y horno de microondas

La tostación volátil del Sulfuro de Antimonio se presenta debido a que la temperatura de volatilización va desde los 296 °C hasta los 546 °C (ó más) dependiendo de las características del mineral sin que las impurezas del mineral lleguen a volatilizar. Las impurezas que llegan a presentarse en los productos son arrastrados por los gases de SO_2 o Sb_2O_3 , según sea el caso.

IV.I Objetivo de la experimentación

Determinar los parámetros de la tostación de mineral Estibinita para lograr la mejor volatilización de Trióxido de Antimonio, sin la necesidad de agregar materiales que puedan contaminar el Trióxido de Antimonio, como el carbón vegetal.

Los parámetros de proceso, para el horno rotatorio son:

1. Velocidad de rotación del horno.
2. Tamaño de grano de alimentación.
3. Temperatura del horno rotatorio.
4. Tiempo de residencia del mineral en el horno.

Para el horno de microondas.

1. Tamaño de grano de alimentación.
2. Tiempo de residencia del mineral en el horno.

IV.II Descripción de la empresa CEMEOSA

El mineral en estudio consiste de Estibinita de la planta de tostación de Sulfuro de Antimonio (III) de la empresa CENTRO METALURGICO DE OAXACA S. A. ubicada en Santo Domingo Tonalá, Oaxaca, cuyo análisis químico se presenta en la tabla XIX.

Tabla XIX. Análisis químico del mineral Estibinita.

Ensayes	
Ag g/t	4
Sb %	17.982
Zn %	0.07
Cu %	0.004
Fe %	0.57
As %	0.02
Pb %	0.004
Bi %	0.003

La planta de tostación cuenta con el siguiente equipo:

- 1 Quemador que funciona con diesel y electricidad (Imagen 2).
- 1 Horno rotatorio de 3 m de largo y 1.5 m de diámetro (Imagen 3).
- 3 Ductos de enfriamiento de 7.5 m de alto c/u y de 10" de diámetro aproximadamente (Imágenes 4 y 5).
- 1 Casa de sacos (Imagen 4).
- 1 Extractor ubicado en la casa de sacos (Imagen 4).



Imagen 2. Quemador



Imagen 3. Horno rotatorio



Imagen 4. Ductos de enfriamiento, casa de sacos y extractor.



Imagen 5. Instalaciones de la planta de beneficio.



Imagen 6. Muestra la tritución manual del mineral Estibinita.



Imagen 7. Producto de Sb₂O₃ embazado para su venta.

La información de la planta de beneficio fue proporcionada por los trabajadores y por el Ing. Alfredo Gómez, debido a que la planta está sin operar desde hace un par de años y no pudieron ser tomados directamente de la planta de tostación, pero se le da mantenimiento.

Como no se cuenta con medidor de temperatura, ésta se estima en alrededor de 600°C de acuerdo al color de la radiación de la flama del quemador.

No se cuenta con equipo que pueda medir la pureza del producto, por lo que no se tiene control en la calidad.

En la operación se adiciona carbón vegetal para evitar que se forme Tetraóxido y Pentaóxido de Antimonio, ya que éstos no son volátiles y se quedan en la escoria.

La alimentación para cada ciclo de tostación consiste de:

400 kg de mineral

20 kg de carbón vegetal

El mineral se alimenta a un tamaño de -1"

25 l/h de diesel

El procedimiento seguido para un ciclo de producción es:

1. Se pesan 400 kg de mineral y 20 kg de carbón vegetal.
2. Se mezclan el mineral y el carbón.
3. Se inicia la rotación del horno con velocidad de 1 rpm.

4. Inicia el calentamiento del horno, por uno de sus extremos, con el quemador con un consumo de 25 l/h de diesel. Se provoca una ligera inclinación de la flama hacia una de las paredes, hasta que se visualice de color rojo en el interior, en un tiempo aproximado de 20 a 30 minutos.
5. Se alimenta el horno con la mezcla, por el mismo extremo donde se calienta.
6. Se espera a que, por el extremo opuesto al de calentamiento, empiece a salir humo blanco (Trióxido de Antimonio) a un tiempo aproximado de 20 a 30 minutos, y cuando sale se cierra el circuito de salida con el sistema de enfriamiento y se arranca el extractor de la casa de sacos.
7. Se espera a que deje de salir humo blanco (Trióxido de Antimonio), en un tiempo aproximado de 4 a 5 horas (a partir de que empieza a salir) y se apaga el quemador y el extractor.
8. Se extrae la escoria del horno.
9. Se sacuden los filtros de la casa de sacos y se recolecta el producto.
10. Se pesa el producto y se envasa en costales de 25 kg c/u (Imagen 7).

Producto:

Se obtienen de 50 a 80 kg de Trióxido de Antimonio por cada ciclo.

La pureza es variable al no tener los parámetros de la tostación estables.

IV.III Proceso de la experimentación con horno de resistencia eléctrica.

Las pruebas se realizaron en el Laboratorio de Metalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas y Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la UNAM (Imagen 8), se realizaron en un horno rotatorio de resistencia eléctrica de Silimanita, y extremos de acero inoxidable, con dimensiones de 50 cm de largo y 15 cm de diámetro (Imagen 9), la temperatura se midió con un termopar de cromo-alúmina (Imagen 10) y un controlador de temperatura “EMCO ESM-4450 Process controller” (Imagen 11). Se siguieron los siguientes 6 pasos:



Imagen 8. Laboratorio de Metalurgia, Fac. de Ingeniería, UNAM.



Imagen 9. Horno de resistencia eléctrica.



Imagen 10. Termopar de cromo-alúmina.

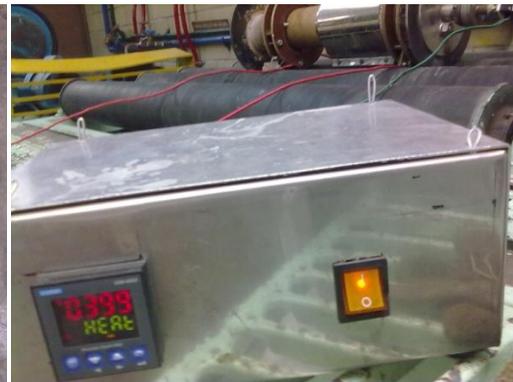


Imagen 11. Controlador de temperatura “EMCO ESM-4450 Process controller” [12]

Paso 1. Se realizó un análisis granulométrico del mineral Estibinita proporcionado por la empresa CEMEOSA, con los siguientes resultados (Tabla XX) (Imágenes 12 y 13).

Tabla XX. Análisis granulométrico del mineral Estibinita en estudio.

Tamaño de partícula	Masa g
-50#	200
50# a 16#	200
16# a 8#	190
8# a 4#	460
4# a 1/4"	390
1/4" a 1/2"	1500
1/2" a 3/4"	3100
+3/4"	3190
<i>MUESTRA Gral.</i>	10630



Imagen 12. Muestreo y cuarteo del mineral en el Laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería

Imagen 13. Clasificación del mineral por tamaño.

Paso 2. Se tomó una muestra de cada tamaño de partícula y se envió a analizar químicamente por Sb, As, Cu, Fe, Bi, Ag, Sn y Pb, con los siguientes resultados (Tabla XXI).

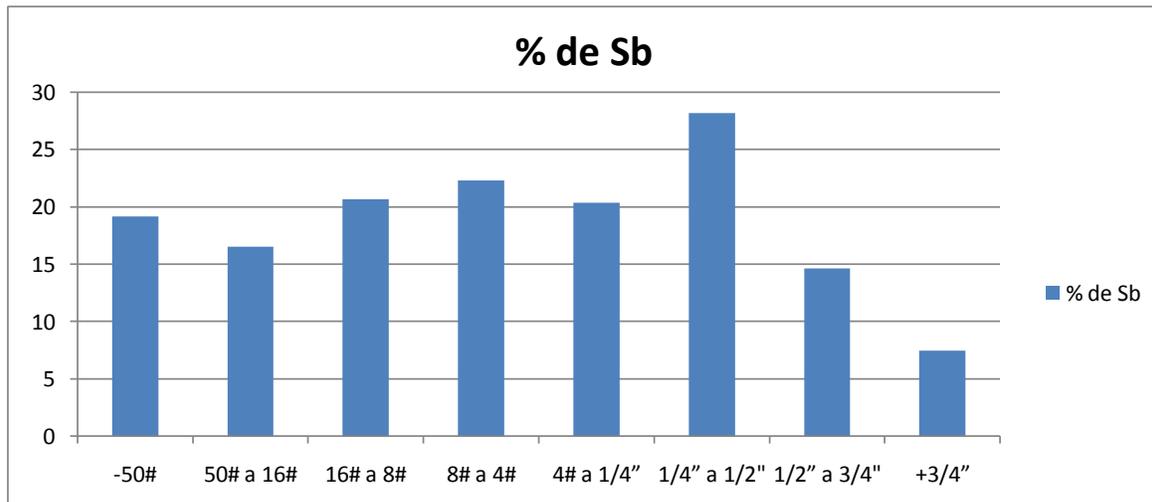
Tabla XXI. Análisis químico por tamaño de partícula del mineral en estudio (Mallas Taylor).

No.	Tamaño de la muestra	g/t	ENSAYES %						
		Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Sb	Bi
1	-50#	7	0.005	0.01	0.004	0.73	0.002	19.177	0.003
2	50# a 16#	2	0.002	0.00	0.005	0.43	0.002	16.531	0.002
3	16# a 8#	2	0.001	0.02	0.003	0.36	0.004	20.664	0.001
4	8# a 4#	1	0.002	0.02	0.004	0.46	0.012	22.288	0.001
5	4# a 1/4"	3	0.004	0.00	0.005	0.36	0.001	20.378	0.002
6	1/4" a 1/2"	2	0.002	0.01	0.006	0.74	0.031	28.205	0.002
7	1/2" a 3/4"	3	0.012	0.00	0.006	0.29	0.061	14.65	0.003
8	+3/4"	6	0.003	0.00	0.005	0.35	0.009	7.433	0.001
9	MUESTRA Gral.	4	0.004	0.07	0.004	0.57	0.020	17.982	0.003

Paso 3. Se realizó el cálculo de contenido en peso, de los elementos mencionados en el paso 2, relativos al análisis granulométrico, con los siguientes resultados (Tabla XXII):

Tabla XXII. Análisis de contenido en peso del mineral en estudio (Mallas Taylor).

No.	Tamaño de la muestra	Masa g	Contenido en masa g							
			Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Sb	Bi
1	-50#	200	0.0014	0.010	0.020	0.008	1.46	0.004	38.354	0.006
2	50# a 16#	200	0.0004	0.004	0.000	0.010	0.86	0.004	33.062	0.004
3	16# a 8#	190	0.0003	0.002	0.038	0.006	0.684	0.008	39.261	0.002
4	8# a 4#	460	0.0004	0.009	0.092	0.018	2.116	0.055	102.52	0.005
5	4# a 1/4"	390	0.0011	0.016	0.000	0.020	1.404	0.004	79.474	0.008
6	1/4" a 1/2"	1500	0.003	0.030	0.150	0.090	11.1	0.465	423.07	0.030
7	1/2" a 3/4"	3100	0.0093	0.372	0.000	0.186	8.99	1.891	454.15	0.093
8	+3/4"	3190	0.0191	0.096	0.000	0.160	11.165	0.287	237.11	0.032
9	Gral.	250	0.001	0.010	0.175	0.010	1.425	0.050	44.955	0.008



Gráfica 2. Porcentajes de Sb por tamaño de partícula (mallas Taylor)

Paso 4. Con los resultados anteriores se determinó conformar un compuesto con los tamaños de partícula de mayor porcentaje de Sb, siendo los correspondientes a las muestras número 3, 4, 5 y 6 con un intervalo de tamaño de +16# a -1/2". Como se muestra enseguida (Tablas XXIII y XXIV).

Tabla XXIII. Muestras que componen el compuesto.

No.	Tamaño de la muestra	Masa g	g/t	Ensayes %				%	%	%
			Ag	Pb	Zn	Cu	Fe	As	Sb	Bi
3	16# a 8#	190	2	0.001	0.02	0.003	0.36	0.004	20.664	0.001
4	8# a 4#	460	1	0.002	0.02	0.004	0.46	0.012	22.288	0.001
5	4# a 1/4"	390	3	0.004	0.00	0.005	0.36	0.001	20.378	0.002
6	1/4" a 1/2"	1500	2	0.002	0.01	0.006	0.74	0.031	28.205	0.002
Prom.		Total = 2540	2	0.002	0.0125	0.004	0.48	0.012	22.883	0.0015

Tabla XXIV. Masa de los tamaños de partícula que integran el compuesto.

Núm. de muestra	Masa de la muestra g	% en masa del compuesto	Cont. de Sb en g.	Cont. de Sb ₂ S ₃ en g.	Cont. de Sb ₂ S ₃ en %
3	190	7.5%	39.261	54.77	28.83
4	460	18.1%	102.52	143.02	31.09
5	390	15.3%	79.474	110.87	28.43
6	1500	59.1%	423.07	590.20	39.35
Total	2540	100%	644.325	898.86	35.39

Por lo tanto el mineral alimentado tiene las siguientes características: tamaño de +16# a -1/2", 25.37% de Sb en peso, y como Sb₂S₃ el 35.39% en peso.

Paso 5. Se pesaron 6 muestras del compósito de 100 gramos cada una para posteriormente ser introducidas al horno de resistencia eléctrica, bajo los siguientes parámetros (Tabla XXV):

Tabla XXV. Parámetros de las pruebas de tostación en horno de resistencia eléctrica.

Núm.	Alimentación (g)	Temp. (°C)	Tiempo (h)	rpm
1	102.91	400	1	1
2	99.92	400	2	1
3	99.83	300	2	1
4	99.98	300	1	1
5	100.11	350	2	1
6	100.08	400	2	2

Paso 6. Se procedió a realizar las pruebas de tostación, con los parámetros mencionados anteriormente (Imagen 14), debido a la dificultad para recuperar el producto que volatilizó se optó por medir el peso del residuo y por diferencia determinar que % y peso volatilizó (Imagen 15), en cuanto a la temperatura se procuró mantenerla lo más cercana a la deseada, obteniendo los siguientes resultados (Tabla XXVI).

Tabla XXVI. Parámetros y resultados de las pruebas en horno de resistencia eléctrica.

Núm.	Alimentación (g)	Residuo (g)	Intervalo de Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rotación del horno (rpm)	Observaciones
1	102.9066	88.8083	400-408	1	1	Sin inconvenientes
2	99.9181	78.1055	400-407	2	1	Se tiñó rojo ladrillo la tapa de salida y de amarillo la de entrada (Imagen 16 y 17)
3	99.8280	94.5400	297-305	2	1	Pausa de 2 hrs por falta de electricidad.
4	99.9781	97.2938	297-304	1	1	Sin inconvenientes
5	100.1108	89.7933	346-353	2	1	2 caídas de temp. a 300°C de 5 min. c/u al inicio y al final
6	100.0833	85.9104	400-405	2	2	Caída de temp. a 350°C durante 15 min.

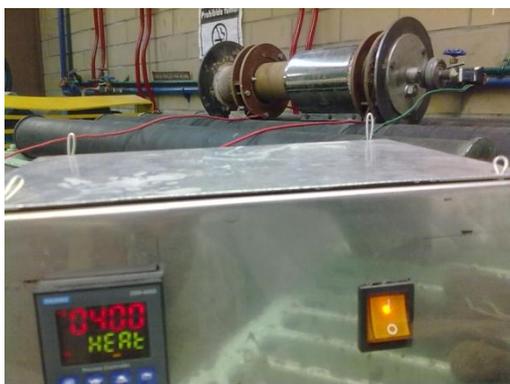


Imagen 14. Horno rotatorio de resistencia eléctrica a 400 °C.



Imagen 15. Salida de Trióxido de Antimonio por un extremo sin el conducto de salida.



Imagen 16. Tapa del horno del extremo de salida del Trióxido de Antimonio.



Imagen 17. Tapa del horno del extremo de alimentación del mineral.

IV.IV Proceso de la experimentación con horno de microondas.

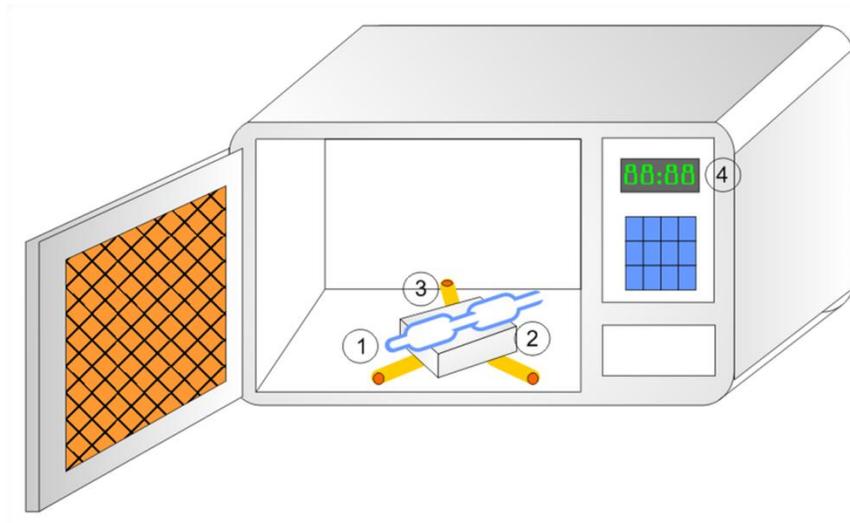
Las pruebas se realizaron en el Laboratorio de Metalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas y Metalurgia de la Facultad de Ingeniería (Imagen 11) en conjunto con un Laboratorio de la División de Metalurgia de la Facultad de Química (Imagen 18). Se realizaron en un horno de microondas convencional marca Sharp modelo R-4A46 con una potencia de salida de 900 W y una frecuencia de 2450 MHz (Imagen 19).



Imagen 18. Laboratorio, Facultad de Química, UNAM.



Imagen 19. Horno de microondas Sharp modelo R-4A46.



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

Figura 4. Representación del sistema para la tostación en horno de microondas.

Los primeros 4 pasos del procedimiento inician como en las pruebas en el horno de resistencia eléctrica, por lo que se describe solo el paso 5 y 6.

Paso 5. Se pesaron 2 muestras de mineral (del compósito) de 5 gramos cada una, para procesarse, por separado en el horno de microondas, por medio de un tubo de cuarzo (Imagen 20, Figura 4) con los siguientes parámetros (Tabla XXVII):



Imagen 20. Mineral dentro del tubo de cuarzo.



Imagen 21. Cronómetro del horno de microondas.

Tabla XXVII. Parámetros de las pruebas en horno de microondas.

Prueba núm.	Alimentación (g)	Tiempo (min)	Potencia (MHz)
1	5	4	2450
2	5	12	2450

Paso 6. Después de realizar cada prueba se peso el residuo y se verificó un posible cambio de temperatura del mineral, presentando los siguientes resultados (Tabla XXVIII).

Tabla XXVIII. Parámetros y resultados de las pruebas en horno de microondas.

Prueba núm.	Alimentación (g)	Residuo (g)	Tiempo (min)	Potencia (MHz)	Variación de temp.
1	5	5	4	2450	No cambió
2	5	5	12	2450	No cambió

V Discusión y representación gráfica de resultados

De acuerdo a los parámetros de las pruebas realizadas, se observaron los siguientes resultados:

V.I Discusión y representación gráfica de resultados de pruebas en horno de resistencia eléctrica

Los parámetros de las pruebas, que se realizaron en el horno rotatorio de resistencia eléctrica, se seleccionaron en base a las condiciones de operación de la planta de beneficio de la empresa CEMEOSA y de datos encontrados en la literatura. Para así decidir las mejores condiciones de temperatura de 300, 350 o 400 °C, velocidad de rotación 1 o 2 rpm y el tiempo de 1 ó 2 horas. Con los siguientes resultados:

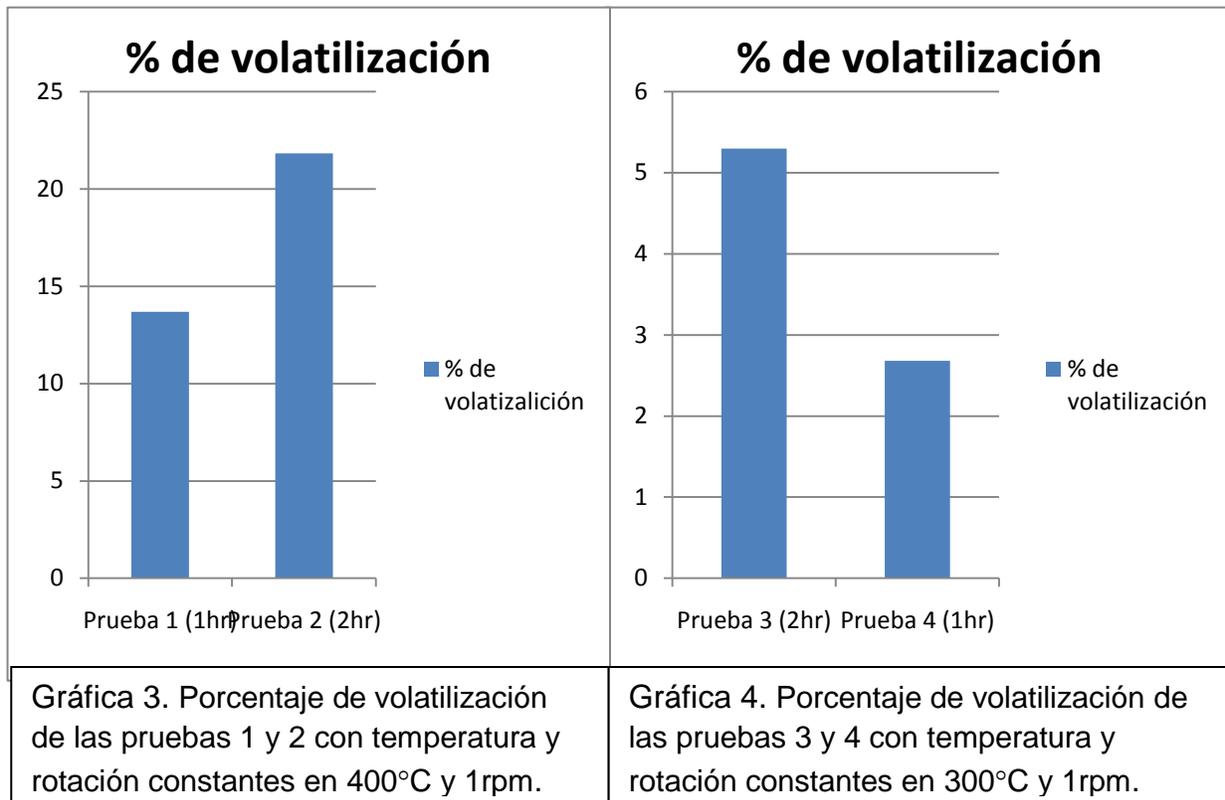
Para las pruebas 1 a 4 se consideraron parámetros que pudiesen acercarse a un buen resultado, se seleccionó temperaturas de 300°C y 400 °C, variando el tiempo de residencia en 1 y 2 horas en cada temperatura, para una rotación constante en 1 rpm, obteniéndose los siguientes resultados (Tabla XXIX), además se realizó el análisis en porcentaje de la masa volatilizada (Tabla XXX y Gráficas 3 y 4).

Tabla XXIX. Resultados de las primeras 4 pruebas en horno de resistencia eléctrica.

Núm.	Alimentación (g)	Residuo (g)	Intervalo de Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rotación (rpm)	Observación
1	102.91	88.81	400-408	1	1	Sin inconvenientes
2	99.92	78.11	400-407	2	1	Se tiñó rojo ladrillo la tapa de salida y de amarillo la de entrada
3	99.83	94.54	297-305	2	1	Pausa de 2 h por falta de electricidad
4	99.98	97.29	297-304	1	1	Sin inconvenientes

Tabla XXX. Porcentajes de volatilización de las pruebas 1 a 4 con horno de resistencia eléctrica.

Núm.	Alimentación (g)	Residuo (g)	Diferencia en masa (g)	% de volatilización
1	102.91	88.81	14.10	13.70
2	99.92	78.11	21.81	21.83
3	99.83	94.54	5.29	5.30
4	99.98	97.29	2.68	2.68

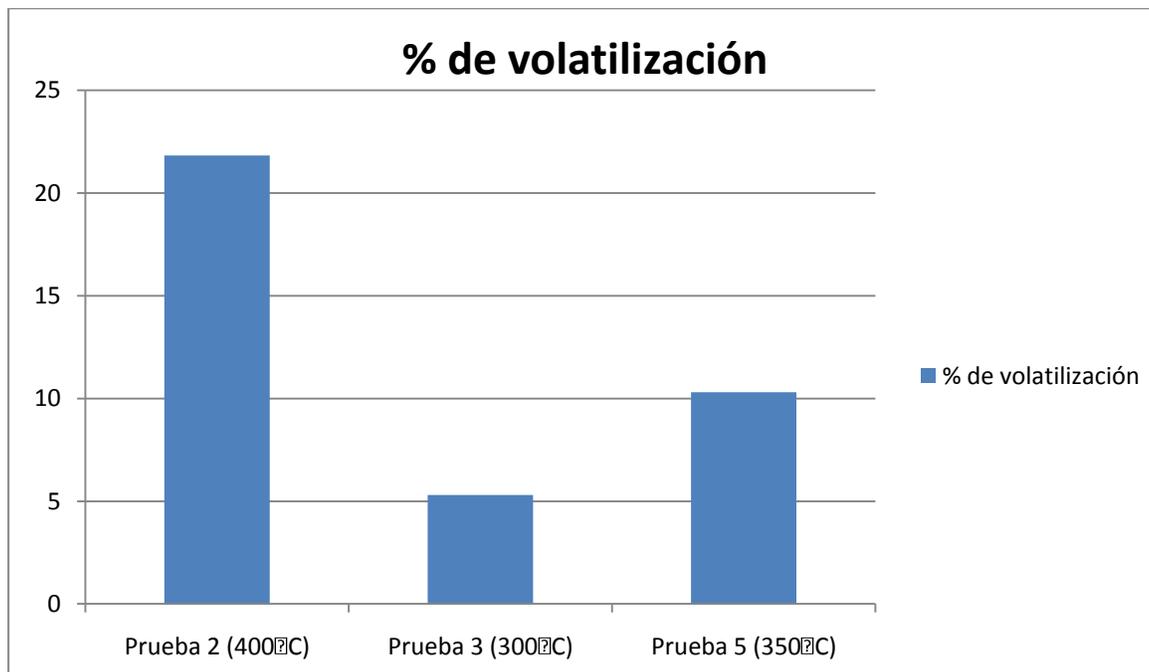


De estos resultados se observó que con un tiempo de 2 horas mejora el porcentaje de volatilización, por lo que se decidió realizar la prueba 5 con 350 °C, tiempo 2 h y rotación de 1 rpm. Obteniendo el siguiente resultado (Tabla XXXI).

Tabla XXXI. Resultados de la prueba 5.

Núm.	Alimentación (g)	Residuo (g)	Intervalo de Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rotación (rpm)	Observación
5	100.11	89.79	346-353	2	1	2 caídas de temp. a 300°C de 5 min. c/u al inicio y al final

Ahora con una diferencia de entre la alimentación y el residuo de 10.32g y un porcentaje de volatilización del 10.31%. Se presentan los resultados en la siguiente gráfica.



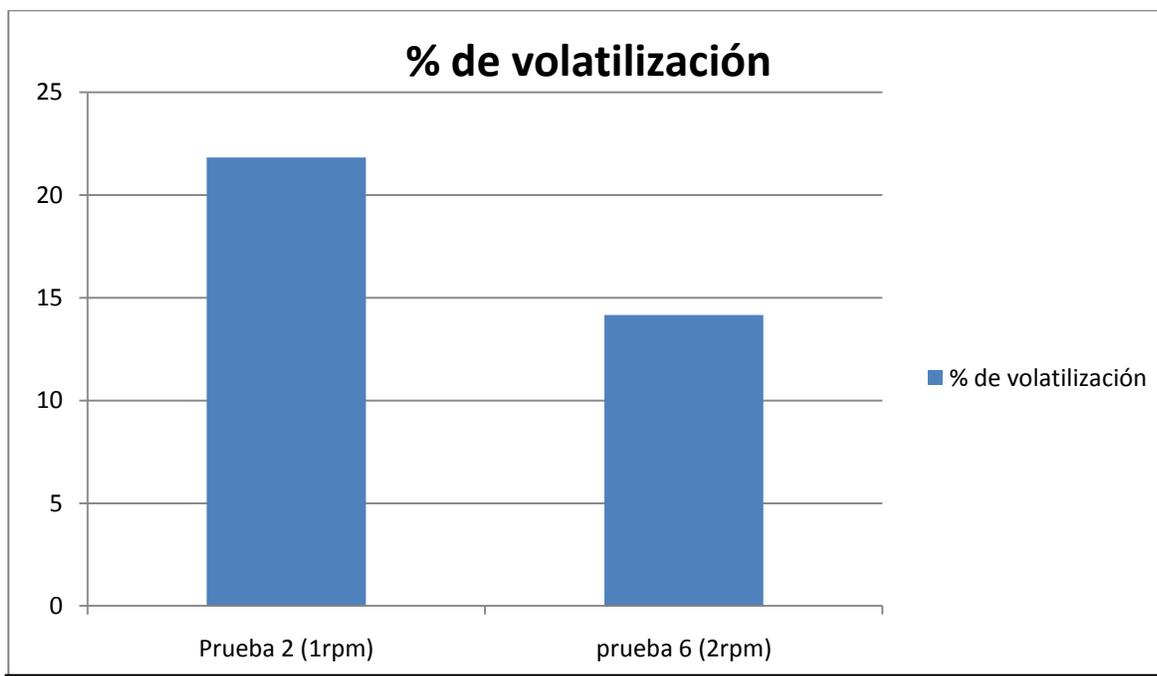
Gráfica 5. Porcentaje de volatilización de las pruebas 2, 3 y 5 con tiempo y rotación constantes en 2h y 1rpm.

Con los nuevos datos obtenidos se observó que la mejor temperatura y tiempo de rotación, para la mayor volatilización de Trióxido de Antimonio es de 400°C y 2 horas respectivamente, de aquí que se decidió realizar una sexta prueba variando la velocidad de rotación, bajo los siguientes parámetros: 400°C de temperatura, 2 horas de tiempo de residencia y 2 revoluciones por minuto, dando los siguientes resultados (Tabla XXXII).

Tabla XXXII. Resultados de la prueba número 6.

Núm.	Alimentación (g)	Residuo (g)	Intervalo de Temp. (°C)	Tiempo (h)	Rotación (rpm)	Observación
6	100.08	85.91	400-405	2	2	Caída de temp. a 350°C durante 15 min. al inicio de la prueba

Esta prueba arrojó una diferencia entre la alimentación y el residuo de 14.17g y un porcentaje de volatilización de 14.16%, misma que se presenta en la gráfica siguiente:



Gráfica 6. Porcentaje de volatilización de las pruebas 2 y 6 con tiempo y temperatura constantes de 2h y 400°C.

De aquí se concluye que los mejores parámetros de volatilización obtenidos dentro de los intervalos planteados fueron los correspondientes a la prueba 2, con 400°C, 2 horas de residencia y 1 revolución por minuto.

Los resultados de volatilización de Sb como Sb_2O_3 , se enlistan en la tabla XXXIII.

Tabla XXXIII. Sb_2O_3 volatilizado por prueba.

Núm.	Masa volatilizada de Sb en g	% de volatilización de Sb	Sb_2O_3 volatilizado en g
1	14.10	13.70	16.88
2	21.81	21.83	26.13
3	5.29	5.30	6.33
4	2.68	2.68	3.20
5	10.32	10.31	12.35
6	14.17	14.16	16.96

V.II Discusión y resultados de pruebas en horno de microondas.

De acuerdo con los antecedentes sobre tostación de Estibinita se conocía que no existe modificación alguna en cuanto a temperatura y composición a través de éste método, lo cual se comprobó para el mineral Estibinita, de diferente composición y procedencia, obteniéndose:

Se realizaron las pruebas de tostación de Estibinita con los parámetros y resultados siguientes (Tabla XXXIV).

Tabla XXXIV. Parámetros y resultados de las pruebas en horno de microondas.

Núm.	Alimentación (g)	Residuo (g)	Tiempo (min)	Potencia (MHz)	Variación de temp.
1	5	5	4	2450	No cambió
2	5	5	12	2450	No cambió

En la primera prueba, al analizar los resultados, se determinó que los 4 minutos de residencia no fueron suficientes para modificar las condiciones del mineral, el objetivo para su volatilización no se cumplía, por lo que se decidió triplicar el tiempo para obtener resultados con mayor variación.

En la segunda prueba con un tiempo de residencia de 12 minutos, se obtuvieron exactamente los mismos resultados que en la primera, dado que no sufrió modificación alguna en cuanto a su temperatura o composición.

Con los resultados obtenidos se comprobó que la constante dieléctrica del Sb_2S_3 es nula, dado que las ondas de microondas no hacen efecto alguno sobre él, comportándose como un mineral reflejante, tal y como lo indica la literatura consultada.

VI. Conclusiones

- *La tostación de mineral Estibinita resulta de cierta manera fácil debido a su baja temperatura de volatilización.*
- *La tostación de Estibinita con energía de microondas es nula, tal y como lo marca la literatura consultada y citada anteriormente, así como las pruebas realizadas.*
- *La energía de microondas tiene un gran potencial en la recuperación de metales, sin embargo queda mucho por comprender en cuanto a su interacción con los minerales, para lograr procesos más eficientes.*
- *La tostación en horno de resistencia eléctrica arrojó buenos resultados, en cuanto al porcentaje de volatilización del Antimonio, con el inconveniente de la dificultad de recuperación del producto al precipitarse sobre las paredes del ducto de recuperación.*
- *Las pruebas se realizaron sin control de Oxígeno suministrado, ya que se realizaron con las condiciones ambientales del laboratorio, por lo que los resultados pueden variar dependiendo donde se realicen otras pruebas.*
- *Los mejores parámetros obtenidos en las pruebas realizadas en el horno de resistencia eléctrica fueron de 400°C, 1 rpm y 2 horas de residencia.*
- *En ocasiones se administra carbón a los procesos de tostación de Estibinita con el propósito de reducir el potencial oxidante existente en el proceso y, así evitar la formación de Pentaóxido de Antimonio, el cual no volatiliza, en nuestro caso no se utilizó debido a que no fue posible controlar el suministro de Oxígeno.*
- *Las pruebas realizadas, tanto en horno de resistencia eléctrica como en el de microondas son un acercamiento a la optimización del proceso, por lo que se recomienda realizar más pruebas tanto en este tipo de hornos, como en otros y sobre todo en hornos a nivel industrial, los cuales puedan arrojar mejores resultados de acuerdo a sus condiciones de infraestructura de la empresa y ambientales del lugar.*

BIBLIOGRAFÍA

- [1] BOOKS, LLC, 2010 "Antimony Compounds: Antimony Trioxide, Stibine, Antimony Pentafluoride, Fluoroantimonic Acid, Sodium Stibogluconate, Antimony Trichloride", General Books.
- [2] KAZI E. HAQUE. 1999 "Microwave Energy for Mineral Treatment Processes-A Brief Review" International Journal of Mineral Processing, V. 57. pp. 1-24.
- [3] S.W. KINGMAN, N.A. ROWSON, 1998 "Microwave Treatment of Minerals-A review, Minerals Engineering" V.12 No. 11. pp. 1081-1087.
- [4] SABINA C. GROUND, et al, 2002 "Antimony and antimony compounds", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 3, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 547-575.
- [5] AMIR AL-HADDAD,¹ JOHNSON MATHEW, et al. 1998, "Homopolymerization of 4-Propionoxybenzoic Acid: A Kinetic Study", P.O. Box 5969, 13060 Safat, Kuwait. pp. 467-476.
- [6] J. MATER. 2003. Sci. Technol., Vol. 19 no. 6. pp. 610-612.
- [7] YIXIN HUA^T, YONG YANG AND FILUANG ZHU, 2003 "Volatilization Kinetics of Sb₂S₃ in Steam Atmosphere, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering", Kunming University of Science and technology, Kunming 650093, China, pp 619-622.
- [8] ANTIMONY MBM, 2007 Published in Metal Bulletin Monthly, the leading monthly magazine for the global metals industry. Mayo 2007. www.wdis.co.uk/MBMreg
- [9] CAMPINE NV, IZ Kanaal West, Nijverheidsstraat 2, 2340 Beerse – Belgium, www.campine.be
- [10] INEGI-SE, 2009, Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, INEGI-SE, México, pp 240-242.
- [11] EUROPEAN UNION RISK ASSESSMENT REPORT, 2008 "Diantimony Trioxide", Cas. no: 1309-64-4, EINECS. no: 215-175-0, Risk assessment, November, Suecia, pp. 23-38.
- [12] Autores varios, Instruction Manual. ENG ESM-4450 02 V09 02/05, pp. 1-87.
- [13] MOHD IZHAM BIN SAIMAN, 2006 "Synthesis by Precipitation and characterization of Antimony Tetraoxide", Abstract of thesis presented to the Senate of University Putra Malaysia in fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science, April, pp. 1-30.

- [14] A. E. PANASENKO, L. A. ZEMNUKHOVA, et al. 2008 “Phase Composition of Antimony(III) Oxide Samples of Different Origin” Institute of Chemistry, Far East Division, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia, Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, Russia, pp. 1-94
- [15] N. A. ASRYAN, A. S. ALIKHANYAN, AND G. D. NIPAN, 2003 “p–T–x Phase Diagram of the Sb–O System” Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia, pp. 626-631.
- [16] RAFAEL PADILLA, GUSTAVO RAMÍREZ, y MARÍA C. RUIZ 2010 “High-Temperature Volatilization Mechanism of Stibnite in Nitrogen-Oxygen Atmospheres”, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International.
- [17] XXI ENCONTRO NACIONAL DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA, “QUÍMICA E INOVAÇÃO”, Livro de Resumos 11, 12 e 13 de Junho de 2008, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, p. 189.
- [18] KEITH LYE, “Los Minerales y Rocas”, ed. Fontalba, Barcelona España.
- [19] U.S. Geological Survey, 2009, Mineral Commodity Summaries.
- [20] ANA C. GAVIRIA C., JORGE GONZALEZ, HERMES F. MORA, 2006 “Tostación, empleando microondas en menas refractarias auríferas y su efecto en la extracción del oro”, vol.73, numero 150, Medellin Colombia, pp. 29-37.
- [21] U.S. Geological Survey Minerals Yearbook—2008
- [22] W.C. BUTTERMAN AND J.F. CARLIN, JR., 2004 “Mineral Commodity Profiles Antimony”, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey Open-File.
- [23] EE.UU. Geological Survey, 2010, Mineral Commodity Summaries.
- [24] I.Q. ERNESTO FABIÁN CAMPOS TORO, 2011 “Formación de fracturas intergranulares y su efecto en la liberación de un mineral de hierro oolítico mediante su tratamiento con microondas y compresión”, Tesis para obtener el grado de: Maestro en Ciencias en Ingeniería de Minerales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [25] FERNANDO TORRES GUTIÉRREZ, 2011 “Obtención de MoO₃ mediante la tostación oxidante de un concentrado de MoS₂ en un horno de microondas” Tesis para obtener el Título de: Ingeniero Químico Metalúrgico, Facultad de Química, UNAM, México, DF.

[26] Committee on Microwave Processing of Materials, 1994, Microwave Processing of Materials, National Academy Press, Washington, pp. 12-22.

[27] HERAUSGEGEBEN VON, H. GROTHE UNTER MITARBEIT VON, L. ENGEL, H. HOCK, K. LOHBERG, K. SCHÖNERT, "Hüttentechnik", Abblasventil Flintelay, ed. Rowohlt.

[28] Burns Ralph, 2008, Fundamentos de Química, 4ª. Edición, Editorial Pearson, México.

[29] Gill C. B., 1989, Metalurgia Extractiva No-Ferrosa, Noriega Editores – Editorial Limusa, México, pp. 23-25.

[30] Mineral Processing Flowsheets – Denver Equipment Company – Denver Colorado, USA – MCMLXII – pp. 220

[31] <http://www.mailxmail.com/curso-metalurgia-antimonio/extraccion-via-pirometalurgica>.

[32] Van Weert G., Kondos P., Wang O. 2011. Microwave heating of sulphide minerals as a function of their size and spatial distribution. CIM Journal. Mineral Processing Vol. 2, No. 3. Westmount, Canadá. pp. 117-124.