



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESPECTROSCÓPICA DE MOLIBDENITA Y ÓXIDO DE MOLIBDENO PROCEDENTE DE CHILE, COMPARATIVO A MINERALES MEXICANOS, USANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES), ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA (ICP-MS) Y ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X"

TESIS DE LICENCIATURA

Que para obtener el título de

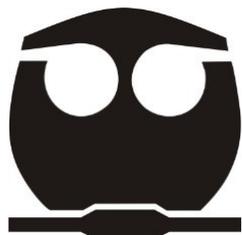
Ingeniera Química Metalúrgica

P R E S E N T A

Jacobo Mora Diana Ivette

TUTOR

Márquez Herrera Ciro Eliseo



Ciudad Universitaria, CDMX. AÑO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA**
VOCAL: **Profesor: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES**
SECRETARIO: **Profesor: OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ**
1er. SUPLENTE: **Profesor: BLANCA PAZ DÍAZ**
2º SUPLENTE: **Profesor: ANDRES VELA AVÍTUA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica,
Laboratorio 208-209, Edificio D, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera

SUSTENTANTE:

Diana Ivette Jacobo Mora

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma De México que me abrió sus puertas del conocimiento para formarme como profesionista.

A mi director de tesis, Dr. Ciro Eliseo Márquez Herrera investigador del Departamento de Ingeniería Metalúrgica por la realización de las digestiones en horno de microondas y análisis de las muestras en ICP-OES en el laboratorio 208 - 209, del edificio D de la Facultad de Química, así como los análisis en ICP-MS en el laboratorio de Investigación y Servicios en Toxicología ubicado en el IPN.

En especial mi agradecimiento a la Q.F.B. Fabiola Vega García por los análisis de las muestras en Fluorescencia de Rayos X, y a la Dra. Teresa Pi Puig por los análisis de las muestras en Difracción de Rayos X, pertenecientes al Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía de la UNAM, su contribución enriqueció este trabajo de investigación para que se llevara a cabo.

A mis sinodales la Dra. Olivia Zamora Martínez y al Maestro Juan Manuel de la Rosa Canales por la atención y colaboración brindada durante toda la tesis, por compartir su tiempo y sus conocimientos. Al igual que por su paciencia y empeño en el desarrollo de este trabajo.

A mis profesores Balbina Ojeda, Fernando Flores y Benjamín Beltrán, que durante toda mi carrera profesional me brindaron la mejor formación, por sus consejos, su enseñanza y por su amistad sincera.

Para ellos: Muchas gracias.

DEDICATORIA

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	3
DEDICATORIA	4
ÍNDICE DE TABLAS	10
ÍNDICE DE FIGURAS	12
RESUMEN	15
JUSTIFICACIÓN	18
HIPÓTESIS.....	20
OBJETIVO GENERAL	20
OBJETIVOS PARTICULARES.....	20

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.- Historia.....	22
1.1.- Molibdenita.....	23
1.2.- Procesos de obtención de molibdeno.....	27
1.2.1.- Trituración y molienda.	29
1.2.2.- Flotación	30
1.2.3.- Tostación	31
1.2.4.- Concentración del óxido de molibdeno técnico.	32
1.3.- Molibdeno.....	35

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS

ANALÍTICAS.....

2.1.- Componentes del ICP-OES y del ICP-MS.....	38
---	----

2.1.1.- Bomba peristáltica	39
2.1.2.- Nebulizador	40
2.1.3.- Cámara de nebulización.	41
2.1.4.- Drenajes	42
2.2.- Introducción, fuente de emisión	43
2.2.1.- Generadores de radiofrecuencia (RF)	44
2.2.2.- Antorchas.....	45
2.2.3.- Naturaleza del plasma	46
2.3.- Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente ICP-OES.....	49
2.3.1.- Espectrómetro	51
2.3.2.- Detectores	53
2.4.- Interferencias	54
2.4.1.- Interferencias espectrales	54
2.4.2.- Interferencias químicas.....	55
2.4.3.- Interferencias por efectos de matriz	55
2.5.- Técnica de Espectrometría de Masas con Plasma (ICP-MS)	56
2.5.1.- Espectrómetro ICP-MS.....	57
2.5.2.- Sistema de detección.....	58
2.6.- Interferencias posibles en ICP-MS	59
2.6.1.- Poliatómicas	59
2.6.2.- Isobáricas	59
2.7.- Técnica de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X	61
2.7.1.- Excitación de la muestra	62

2.7.2.- Etapa de emisión	62
2.7.3.- Conversión de intensidades a concentración	63
2.8.- Técnica de Difracción de Rayos X.....	64
2.8.1.- Método de análisis por DRX (en polvo).....	65
2.9.- Horno de microondas	67
2.10.- Técnicas analíticas para el análisis de molibdenita y óxido de molibdeno (método tradicional).....	70
CAPÍTULO 3. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	71
3.- Validación	71
3.1.- Selectividad	71
3.2.- Linealidad	72
3.3.- Sensibilidad	73
3.4.- Exactitud	73
3.5.- Precisión	73
3.6.- Robustez	74
3.7.- Repetibilidad	74
3.8.- Límite de detección (LOD)	74
3.9.- Límite de cuantificación (LOQ)	75
3.10.- Intervalo lineal	75
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	76
4.- Recepción de muestras.....	77
4.1.- Preparación de muestras (Tratamiento físico)	78

4.2.- Espectroscopia de Difracción de Rayos X	78
4.3.- Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X	78
4.4.- Preparación de muestras (Tratamiento químico).....	79
4.4.1.- Reactivos y materiales utilizados para la digestión en horno de microondas	79
4.4.2.- Digestión por horno de microondas	80
4.5.- Análisis por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente.....	83
4.5.1.- Desarrollo del método en el software para ICP-OES.....	84
4.5.2.- Preparación de estándares de calibración para ICP-OES	86
4.5.3.- Optimización del equipo ICP-OES	89
4.5.4.- Lectura de muestras en ICP-OES.....	91
4.6.- Espectrometría de Masas con plasma ICP-MS.....	91
4.6.1.- Optimización del equipo ICP-MS.....	93
4.6.2.- Desarrollo del método en el software Syngistix para ICP-MS.....	96
4.6.3.- Preparación de estándares de calibración para ICP-MS.....	96
4.6.4.- Lectura de muestras en ICP-MS	97
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	99
5.- Espectroscopia de Difracción de Rayos X.....	99
5.1.- Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X	103
5.2.- Digestión por horno de microondas.....	107
5.3.- Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	107
5.3.1- Validación parcial de los análisis en ICP-OES	108

5.3.2- Interferencias de los análisis en ICP-OES	iError! Marcador no definido.
5.3.3.- Análisis y discusión de resultados de los análisis en ICP-OES...	117
5.3.4.- Molibdeno (elemento mayoritario) análisis en ICP-OES	118
5.3.5.- Elementos minoritarios, trazas y ultratrazas analizados con ICP-OES	119
5.4.- Espectrometría de masas con plasma.....	123
5.4.1- Validación parcial de los análisis en ICP-MS	123
5.4.2- Interferencias de los análisis en ICP-MS	128
5.4.3.- Análisis y discusión de resultados de los análisis en ICP-MS....	128
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	131
CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA Y MESOGRAFÍA	133
ANEXO 1 [4]	137
Técnicas analíticas para el análisis de molibdenita y óxido de molibdeno (método tradicional).....	137
Reactivos especiales utilizados	138

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Identificación de las muestras de trabajo.....	77
Tabla 4.2. Programa de digestión propuesto por el "Cuaderno de aplicaciones para horno de microondas" [5].....	80
Tabla 4.3. Pesos correspondientes a las muestras para digestión por horno de microondas.....	81
Tabla 4.4. Concentraciones de estándares empleados para el análisis cuantitativo por ICP-OES.....	88
Tabla 4.5. Resultados de la alineación de la antorcha con la óptica del ICP-OES.....	90
Tabla 4.6. Condiciones optimizadas para el plasma.....	90
Tabla 4.7. Elementos contenidos en la solución Set up.....	93
Tabla 4.8. Valores de optimización obtenidos en ICP-MS.....	94
Tabla 4.9. Condiciones de operación optimizadas del equipo ICP-MS NexION 300 D.....	95
Tabla 4.10. Niveles de concentración de los estándares empleados para el análisis cuantitativo por ICP-MS.....	97
Tabla 5.0. Fases identificadas por medio de DRX para la molibdenitas mexicana y chilena.....	100
Tabla 5.1. Fases cristalinas identificadas por medio de DRX para dos muestras de óxido de molibdeno (OPAS1 y OPAS2).....	101
Tabla 5.2. Concentraciones elementales determinadas mediante FRX para las muestras de estudio.....	103
Tabla 5.3. Comparación de elementos de las muestras chilena y mexicana.....	105
Tabla 5.4. Comparación de elementos de las muestras chilena y mexicana.....	105
Tabla 5.5. Elementos presentes en niveles de concentración de ultra trazas (<LOD).....	105

Tabla 5.6. Linealidad de las curvas de calibración por elemento.....	109
Tabla 5.7. Límites de detección, de cuantificación y valores de σ obtenidos para ICP-OES.....	113
Tabla 5.8. Concentración de Mo encontrada en cada una de las muestras.....	118
Tabla 5.9. Elementos minoritarios encontradas en las muestras de estudio. (entre 5-0.1%).....	120
Tabla 5.10. Elementos Trazas de presentes en las muestras (concentración <0.1 %).....	122
Tabla 5.11. Elementos presentes en ultra trazas < Lim det (LOD).....	123
Tabla 5.12. Límite de detección, BEC y coeficiente de correlación para ICP-MS para cada elemento.....	124
Tabla 5.13. Elementos presentes en niveles de concentración de ultra trazas determinados mediante ICP-MS.....	129
Tabla 5.14. Elementos presentes en la muestra de concentrado de Mo chilena.....	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Yacimientos de molibdenita a nivel mundial.....	24
Fig. 1.1. Estructura cristalina del disulfuro de molibdeno.....	24
Fig. 1.2. Propiedades de la molibdenita.....	25
Fig. 1.3. Reacciones químicas del molibdeno.....	26
Fig. 1.4. Fracciones del mineral molibdenita mexicana.....	27
Fig. 1.5. Diagrama de flujo del procesamiento de molibdeno.....	28
Fig. 1.6. Molinos de bolas.....	29
Fig. 1.7. Proceso de Flotación del molibdeno.....	31
Fig. 1.8. Tostación de molibdenita.....	32
Fig. 1.9. Descripción general de los procesos para la obtención de los derivados de MoO ₃	33
Fig. 1.10. Propiedades generales del Mo.....	34
Fig. 1.11. Propiedades atómicas del Mo.....	35
Fig. 1.12. Propiedades del Mo.....	35
Fig. 2. Diagrama de niveles de energía representando transiciones energéticas.....	37
Fig. 2.1. Regiones del espectro electromagnético.....	38
Fig. 2.2. bomba peristáltica.....	39
Fig. 2.3. Nebulizador de flujo cruzado.....	40
Fig. 2.4. Cámara de nebulización.....	42
Fig. 2.5. Formación del plasma de Argón.....	43
Fig. 2.6. Bobinas de inducción.....	45
Fig. 2.7. Esquema de la antorcha utilizada en ICP-OES.....	46
Fig. 2.8. Zonas del plasma.....	47
Fig. 2.9. Proceso de la muestra en el plasma de argón.....	48
Fig. 2.10. Plasma Axial del ICP.....	49
Fig. 2.11. Espectrómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo, Marca: Perkin Elmer, Modelo: 4300 DV.....	50

Fig. 2.12. Representación del diseño de un instrumento ICP-OES.....	51
Fig. 2.13. Monocromador Echelle.....	52
Fig. 2.14. Sistema óptico.....	54
Fig. 2.15. Esquema del espectrómetro de masas (Perkin Elmer).....	57
Fig. 2.16. Espectrómetro de masas con plasma acoplado.....	58
Fig. 2.17. Equipo Thermo scientific Niton FXL.....	64
Fig. 2.18. Equipo de difracción de Rayos.....	66
Fig. 2.19. Horno de microondas TITAN MPS Perkin Elmer.....	67
Fig. 2.20. Esquemas internos de los controles de temperatura y presión de los recipientes para la digestión de las muestras de molibdenita.....	69
Fig. 4. Diagrama del desarrollo experimental.....	76
Fig. 4.1 Reactores para horno de microondas.....	82
Fig. 4.2. Muestra de Opas4 digerida.....	82
Fig. 4.3. Display de la edición para la creación de un nuevo método.....	84
Fig. 4.4. Elementos de interés de análisis.....	84
Fig. 4.5. Longitudes de onda seleccionadas para el análisis de Mo en ICP-OES.....	85
Fig. 4.6. Identificación de estándares para la calibración.....	86
Fig. 4.7. Estándares utilizados para las curvas de calibración.....	87
Fig. 4.8. Encendido del equipo ICP-MS.....	92
Fig. 4.9. Ventana de análisis del ICP-MS.....	98
Fig. 5. Difractograma de la muestra mexicana.....	101
Fig. 5.1. Difractograma de la muestra chilena.....	102
Fig. 5.2. Difractograma de la muestra de óxido de molibdeno OPAS1.....	102
Fig. 5.3. Difractograma de la muestra de óxido de molibdeno OPAS2.....	103
Fig. 5.4. Elementos traza presentes en las muestras por FRX.....	104
Fig. 5.5. Elementos presentes en la muestra mexicana y en la chilena por FRX.....	106
Fig. 5.6. Curva de calibración del Mo (281.616 λ).....	110

Fig. 5.7. Curva de calibración del Zn (206.200 λ).....	110
Fig. 5.8. Curva de calibración del Ti (334.940 λ).....	111
Fig. 5.9. Curva de calibración del As (188.979 λ).....	111
Fig. 5.10. Espectro en la longitud de onda del Mo en 202.031 nm.....	114
Fig. 5.11. Espectro en la longitud de onda del Mo en 203.845 nm.....	115
Fig. 5.12. Espectro en la longitud de onda del Mo en 204.597 nm.....	116
Fig. 5.13. Línea de emisión Mo 281.616 nm utilizada para cuantificar.....	116
Fig. 5.14. Línea de emisión Ca 317.933 nm utilizada para cuantificar.....	117
Fig. 5.15. Concentración del Elemento Mayoritario Mo.....	119
Fig. 5.16. Elementos Minoritarios presentes en las muestras.....	121
Fig. 5.17. Elementos Traza presentes en las muestras de estudio ($<0.1\%$).....	122
Fig. 5.18. Curva de calibración Al (27) para ICP-MS.....	125
Fig. 5.19. Curva de calibración Co (59) para ICP-MS.....	126
Fig. 5.20. Curva de calibración Fe (57) para ICP-MS.....	126
Fig. 5.21. Curva de calibración Ni (60) para ICP-MS.....	127
Fig. 5.22. Curva de calibración del Zn (66) para ICP-MS.....	127
Fig. 5.23 Elementos presentes en ultra trazas en las muestras analizados por ICP-MS.....	129

RESUMEN

El presente trabajo tiene como finalidad crear una metodología de análisis químico para concentrados y óxidos de molibdeno provenientes de la molibdenita que es un mineral tipo sulfuro muy estable por lo que su caracterización química representa un reto; su fórmula química es MoS_2 , generalmente viene asociado a minerales de cobre como la calcopirita (CuFeS_2), así como la wulfenita (PbMoO_4) y la powellita (CaMoO_4). Los mayores productores del mundo de materiales de molibdeno son: Estados Unidos, China, Chile, Perú y Canadá. En nuestro país la molibdenita se obtiene como subproducto de la extracción y procesamiento de minerales de cobre en la zona norte (Sonora). De igual manera en Chile se obtiene como subproducto de la extracción de cobre, por lo que siendo Chile uno de los principales productores resulta interesante el análisis de la calidad de la molibdenita concentrada, así como de su subproducto el óxido de molibdeno, para así encontrar la diferencia entre la composición de la molibdenita mexicana y la molibdenita chilena.

Los usos de los derivados de la molibdenita son variados, uno de los principales es como materia prima para la producción de ferroaleaciones de molibdeno, las cuales son básicas en la industria del acero para la producción de aceros especiales. Otros usos son como parte de las súper-aleaciones en combinación con el níquel y como aditivo en forma de óxido para otras industrias (polímeros, lubricantes, catalizadores y pinturas).

Actualmente existen varios métodos gravimétricos y volumétricos tradicionales para la determinación del metal molibdeno, son técnicas que requieren de las operaciones de reducción y separación de molibdeno, el uso de varios reactivos y materiales para lograr una extracción parcial del metal.

En este trabajo se desarrolló una metodología de análisis con el cual se pueden obtener resultados con tratamiento físico sin modificar la muestras en FRX y DRX. Y con tratamiento químico donde se observará que la técnica de digestión propuesta es óptima para su posterior análisis en equipos de análisis químico, donde se encontraron las mejores condiciones de optimización de parámetros para resultados más confiables.

Los resultados de las técnicas de Espectroscopia de Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX) nos permitieron obtener resultados preliminares, En DRX obtuvimos las fases de la molibdenita mexicana, la molibdenita chilena con un porcentaje semicuantitativo de cada una de estas, donde observamos que la muestra mexicana tiene como fase diferente a la powelita (CaMoO_4). En el caso de los óxidos de molibdeno se pudo observar que las fases presentes son las mismas, indicando una purificación adecuada de estos compuestos.

Con la técnica de FRX se obtuvo como resultado el contenido de elementos traza reportados como porcentaje, en el caso de las molibdenitas se encontró la presencia de calcio (Ca) en mayor proporción en la molibdenita mexicana corroborando así los análisis de DRX donde se encontró powellita.

De igual forma se desarrolló una metodología de digestión óptima utilizando un horno con microondas TITAN MPS de la compañía Perkin Elmer que es ideal para aplicaciones difíciles y que al mismo tiempo proporciona un alto rendimiento de digestión de la muestra. Usando ese horno se logró el mínimo de emisiones generadas, y consumibles utilizados respecto al método tradicional (anexo 1), también se redujo el tiempo de digestión y errores en la caracterización.

La técnica de preparación química (horno de microondas) permite la cuantificación del molibdeno con las técnicas analíticas utilizadas que fueron Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente

(ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Plasma (ICP-MS) por su alta sensibilidad, precisión, excelentes límites de detección, el cual permitió conocer las concentraciones de los analitos a niveles de elementos traza, minoritarios y mayoritarios en las muestras de concentrados y de óxido de molibdeno, logrando así la caracterización química y la optimización de ambos equipos con el objetivo de implementar esta metodología en la industria.

JUSTIFICACIÓN

El molibdeno es un metal cuyas características físicas y químicas, lo hacen atractivo para la fabricación de aleaciones ferrosas más resistentes a la corrosión y altas temperaturas. Esto ha provocado un aumento considerable en la demanda de los productos de molibdeno.

El molibdeno se encuentra presente en varios minerales, pero para su extracción comercial solo es factible obtenerlo de la molibdenita (MoS_2), la cual, en Chile se encuentra principalmente en los grandes yacimientos tipo pórfido cuprífero, convirtiéndolo en un subproducto del procesamiento de sulfuros de cobre [1].

Además de señalar los diferentes productos en que se transforma el sulfuro de molibdeno y de su amplia gama de aplicaciones, principalmente en la industria del acero, se destaca el corporativo Molybmet que actualmente es el líder mundial en el procesamiento de molibdeno, con una participación del 35% en el mercado, del cual provienen las muestras analizadas en el presente trabajo [2], que fueron proporcionadas por dicha industria para el desarrollo de un método de análisis de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, presentes tanto en el concentrado de molibdenita como en los óxidos de molibdeno.

Actualmente el molibdeno de mina se obtiene a través de dos tipos de producción: primaria y como subproducto. La producción primaria se realiza en yacimientos donde el molibdeno es el principal mineral extraído. Como subproducto se obtiene principalmente en minas de Cobre, donde el molibdeno es un mineral secundario. La producción primaria se concentra en Estados Unidos y China, sobre el 90%, mientras que cerca del 80% de la obtención como subproducto se concentra en Estados Unidos, China, Perú y Chile, siendo Chile el principal productor en esta categoría [1,2].

México pertenece a los principales países de producción secundaria de molibdeno, ocupando el 5to lugar a nivel mundial. En nuestro país la molibdenita se obtiene como un subproducto de la extracción y procesamiento de minerales de cobre en la zona norte (Sonora) que es el segundo estado más grande de México (184,934 km², el 9.2% del territorio nacional) donde la minería ha sido y sigue siendo motor de desarrollo, ya que existen cerca de tres mil setecientas concesiones mineras ubicadas a lo largo y ancho de su geografía. En Sonora se extraen 11,327 toneladas de molibdeno al año [2, 6, 12, 19,21, 22].

Respecto a México el complejo minero-metalúrgico en Cumpas, Sonora, actualmente está produciendo: óxido de molibdeno grado técnico en polvo y en briquetas, ferromolibdeno, concentrado de molibdenita, etc. La muestra mexicana que se analizará proviene de Sonora y fue proporcionada por la Facultad de Ingeniería, para realizar la caracterización química y conocer su pureza.

Al conocer la composición de las muestras chilenas, el concentrado y los óxidos, se podrá corroborar que los procesos de concentración y refinación son adecuados, la muestra de molibdenita mexicana servirá como muestra comparativa.

Actualmente no existe una metodología de análisis químico que satisfaga a dicha cuestión, por ello se efectuó la digestión en horno con microondas Titan MPS, y su posterior análisis con ICP-OES y con ICP-MS. Además, los datos obtenidos se corroboraron con los análisis de espectroscopia de Fluorescencia y Difracción de Rayos X.

HIPÓTESIS

Si se desarrollan metodologías analíticas empleando digestión con microondas, Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Plasma (ICP-MS), será posible caracterizar químicamente molibdenita mexicana y molibdenita chilena así como óxido de molibdeno, analizando elementos mayoritarios, minoritarios y traza.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un método para la caracterización química de molibdenita en forma mineral, concentrado y en forma de óxido de molibdeno, usando digestión con horno de microondas, Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Espectrometría de masas con plasma (ICP-MS).

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Optimizar el procedimiento para la digestión de muestras de mineral en bruto de molibdenita, concentrado de molibdenita, y óxido de molibdeno usando horno de microondas.
2. Optimizar los parámetros de operación de un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y del Espectrómetro de Masas con Plasma (ICP- MS), tales como: flujos de argón, flujo de bomba y potencia entre otros.

3. Evaluar y corregir las posibles interferencias que se presenten durante la determinación de elementos en las diferentes muestras para ICP-OES e ICP-MS.

4. Evaluar y comparar los resultados obtenidos en los análisis por Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X y por de Difracción de Rayos X.

5. Encontrar la diferencia entre la composición de molibdenita mexicana y molibdenita chilena.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.- Historia

Los minerales de molibdeno se conocen desde hace mucho tiempo, pero el elemento fue "descubierto" (en el sentido de diferenciarlo como una nueva entidad de sales minerales de otros metales) en 1778 por Carl Wilhelm Scheele que pensaba que estaba observando plomo mientras estudiaba una muestra de molibdenita, "molybdos", que en realidad significa plomo. Wilhelm observó una aparente similitud visual que, después de un análisis al oxidar la molibdenita con aire y ácido nítrico, obtuvo el óxido del metal, que no se comportaba como ninguno de los óxidos metálicos conocidos hasta entonces. Sus estudios le llevaron a concluir que la muestra de mineral no contenía plomo si no molibdeno[1,6].

Más tarde, en 1782, Peter Jacob Hjelm redujo el óxido del metal con carbón y obtuvo el metal en su estado puro, al que llamó molibdeno. El metal se produce a partir de molibdato de amonio purificado o polvo de trióxido molíbdico a través de la reducción de hidrógeno a altas temperaturas. En su forma elemental, el molibdeno es un elemento metálico blanco plateado. Su símbolo en la tabla periódica es Mo y su número atómico es 42.

En 1891, la compañía francesa Schneider & Co utilizó primero el molibdeno como elemento de aleación en el acero para blindaje. Una aplicación comercial para el molibdeno que fue identificada hasta principios de 1900 [2,11].

En la primera guerra mundial por aplicaciones industriales y militares se requerían aceros más fuertes con mayor resistencia a la corrosión y daños, por lo que la demanda del molibdeno aumentó dramáticamente para fabricar aceros aleados usados para el transporte y fabricación de blindajes. Se encontró que el molibdeno podría impartir una resistencia al impacto similar al tungsteno cuando se alea con acero, pero con menos peso. La demanda

de molibdeno inició una búsqueda intensiva de nuevas fuentes para asegurar un suministro confiable. Esto llevó al descubrimiento del enorme depósito de Clímax en Colorado, que comenzó su producción en 1918.

Después de la guerra se redujo la demanda de acero aleado desencadenando intensos esfuerzos de investigación para desarrollar nuevas aplicaciones civiles para el molibdeno, y una serie de nuevos aceros de baja aleación de molibdeno para automóviles pronto fueron probados y aceptados. En la década de 1930, los investigadores determinaron los rangos de temperatura adecuados para forjar y calentar dando el tratamiento térmico de aceros de alta velocidad con molibdeno, un avance que abrió grandes y nuevos mercados al molibdeno. Los investigadores eventualmente desarrollaron una comprensión completa de cómo el molibdeno imparte sus muchos beneficios rentables como un elemento de aleación para los aceros y otros sistemas, demostrando ser un elemento clave para la fabricación de súper aleaciones, aleaciones de base de níquel, lubricantes, productos químicos, electrónica y muchas otras aplicaciones [1,2,6,11].

1.1.- Molibdenita

El disulfuro de molibdeno también llamado molibdenita presenta la siguiente composición: 59.94 % de Mo y 40.06 % de S. La molibdenita pertenece al grupo de los sulfuros, su fórmula química es MoS_2 , su origen es magmático en aplitas, granitos y pegmatitas, en yacimientos metamórficos de contacto y en yacimientos metalíferos porfíricos. Se encuentra en depósitos minerales hidrotermales de alta temperatura. Entre los minerales asociados a ella se encuentran la pirita, la calcopirita, el cuarzo, la anhidrita, la fluorita y la scheelita. También puede recuperarse de las operaciones de cobre y tungsteno como subproducto. Su aparición a nivel mundial puede observarse en el siguiente mapa (Fig. 1).



Fig. 1. Yacimientos de molibdenita a nivel mundial [1].

La molibdenita es un compuesto que se encuentra en la naturaleza en forma cristalina, el molibdeno se ubica en el centro rodeado en la parte superior e inferior por átomos de azufre, con una red unitaria hexagonal, el cual muestra a cada átomo de molibdeno rodeado por un prisma triangular de 6 átomos de sulfuro en los vértices del prisma triangular que están interconectados para dar una estructura de capas (láminas) de S-Mo-S, como se observa en la figura 1.1 [6,11,19].

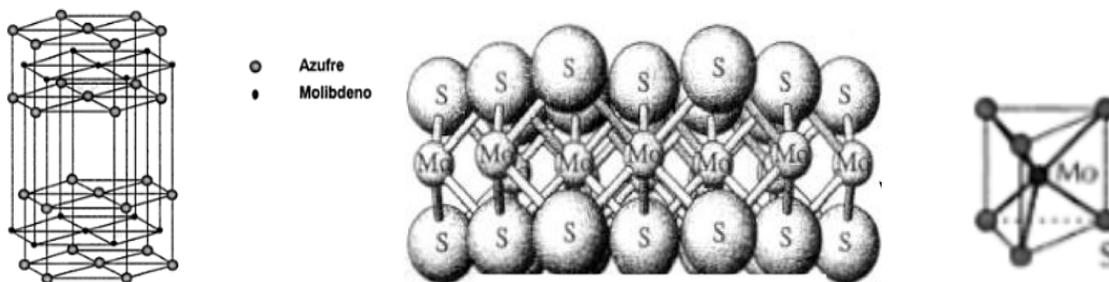


Fig. 1.1. Estructura cristalina del disulfuro de molibdeno [2].

Su apariencia y textura es similar a la del grafito, es por ello que es ampliamente utilizada como un lubricante sólido, ya que posee un bajo coeficiente de fricción, aún a altas temperaturas, está relacionada con la estructura cristalina hexagonal plana del disulfuro, similar a la del grafito donde, entre las capas, existen débiles interacciones del tipo Van der Waals, permitiendo el deslizamiento de una capa con respecto a la otra [2].

Otras de sus propiedades se observan en la figura 1.2.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL DISULFURO DE MOLIBDENO
Fórmula: MoS_2
Peso molecular: 160,07 g/mol
Apariencia: Sólido negro
Densidad: 5,06 g/cm ³
Punto de fusión: 1185°C (se descompone)
Dureza: 1-2 Mohs
Solubilidad en agua: Insoluble

Fig. 1.2. Propiedades de la molibdenita [2]

El disulfuro de molibdeno (MoS_2) es utilizado ampliamente en la industria como lubricante ya sea como polvo (lubricante seco), en dispersiones de grasas, aceites y otros disolventes, con el fin de reducir el coeficiente de fricción. Es utilizado como agente contra el desgaste, oxidación y corrosión de motores, engranajes, trabajo de metales, cortadoras de metales y otra serie de aplicaciones.

Otros usos son los siguientes:

- Fuente de molibdeno
- Aditivo de reducción de fricción en aceites y grasas

- Catalizador en la industria petroquímica para reacciones de desulfuración y, últimamente, en una serie de otras reacciones, ya que es tolerante a contaminantes como el ácido sulfhídrico.
- Incorporado en polímeros como nylon, teflón y otros, mejora su resistencia y disminuye su fricción.
- Recubrimiento autolubrificante para aplicaciones a altas temperaturas.
- Fotocatalizador.

El disulfuro de molibdeno es estable en contacto con el aire y oxígeno bajo condiciones normales, pero se oxida a altas temperaturas para formar trióxido de molibdeno. También reacciona a altas temperaturas con el cloro, formando pentacloruro de molibdeno.

Las propiedades del molibdeno han sido de gran ventaja para su estudio, los principales compuestos de la química del molibdeno son sus óxidos, sulfuros y complejos mostrados en el siguiente diagrama (Fig. 1.3)[2, 6, 12].

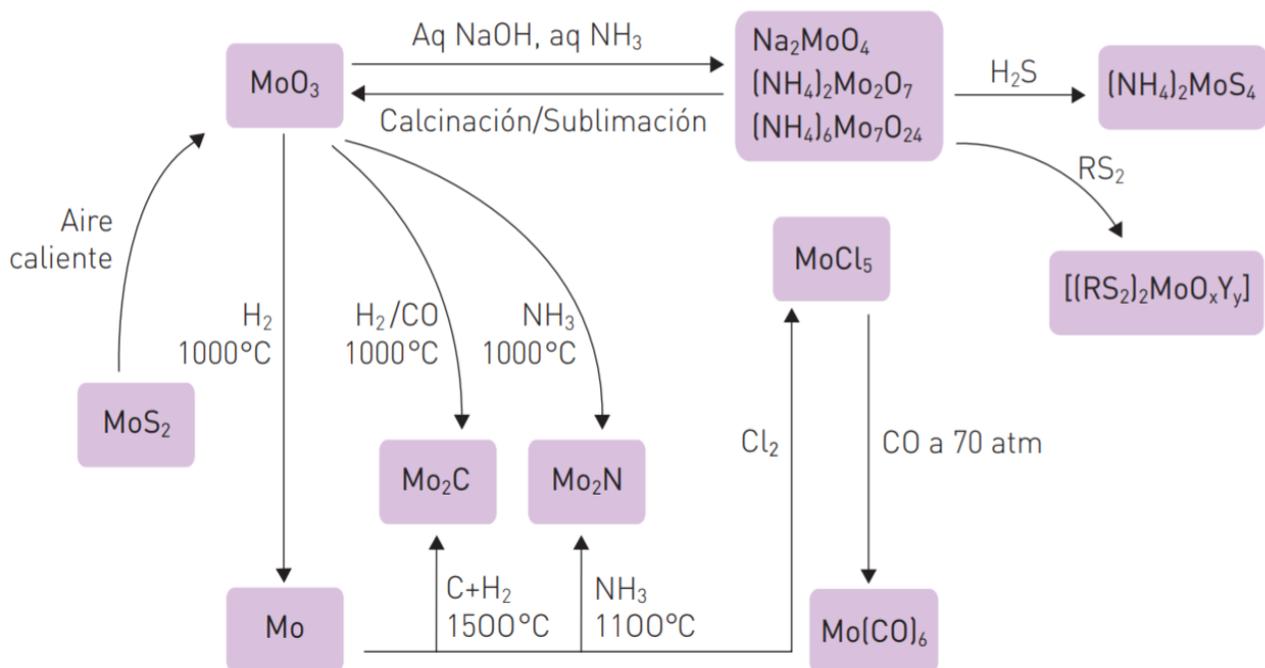


Fig. 1.3. Reacciones Químicas del molibdeno [2].

En la siguiente imagen (Fig. 1.4) se observan fracciones de molibdenita mexicana obtenidas de un ejemplar único proporcionado por la Facultad de Ingeniería para su posterior análisis.



Fig. 1.4. Fracciones del mineral molibdenita mexicana.

1.2.- Procesos de obtención de molibdeno

El molibdeno está contenido en diversos minerales, pero sólo la molibdenita (MoS_2) es adecuada para la producción industrial de productos de molibdeno comercializables. La molibdenita a menudo se asocia con los minerales de sulfuro de otros metales, especialmente el cobre. El contenido de Mo de los cuerpos de mineral viables oscila entre 0,01 y 0,25 % [2,6,18].

En el siguiente diagrama (Fig. 1.5) se muestran los productos de molibdeno generados a partir de los concentrados de molibdenita (MoS_2) provenientes del proceso de flotación selectiva o lixiviación, dependiendo si el mineral de molibdeno es un subproducto de la producción de cobre o un producto de mina primaria.

La tostación de la molibdenita genera un óxido de molibdeno de grado técnico que al ser tratado térmicamente en presencia de hierro da origen al ferromolibdeno.

El óxido de molibdeno grado técnico es refinado para obtener trióxido de molibdeno puro. Para la industria de los lubricantes, el concentrado de molibdenita debe estar refinado para ser utilizado.



Fig. 1.5. Diagrama de flujo del procesamiento de molibdeno.

Hoy en día, las principales minas, tienen la capacidad de mover más de 50,000 toneladas de mineral por día.

Las minas de molibdeno se agrupan en tres clases:

- Minas primarias, donde la recuperación de la molibdenita es el único objetivo.

- Las minas de subproductos, en las que la recuperación de minerales de cobre es el principal objetivo, y la recuperación de molibdenita proporciona un valor económico adicional.
- Minas de co-producción, donde la viabilidad comercial de la mina requiere que tanto la molibdenita como los minerales que contienen cobre se recuperen [9. 11, 12].

1.2.1.- Trituración y molienda

En el beneficio de minerales la trituración es el primer paso mecánico para la reducción de partículas a un determinado tamaño para la subsecuente liberación de los valores de la ganga y su concentración [38]. Los métodos de reducción de tamaño pueden agruparse de diferente manera, la trituración es aplicada para reducciones de tamaño por arriba de los 25 mm, reducciones más finas se consideran como molienda, como se observa en la siguiente imagen (Fig. 1.6) los molinos de bolas, muelen el mineral extraído hasta partículas finas que pueden tener entre 10 y 3 mm de diámetro, liberando molibdenita de la ganga.



Fig. 1.6. Molinos de bolas [11].

1.2.2.- Flotación

La separación y mejora de la molibdenita como concentrado a granel de cobre-molibdenita generalmente se lleva a cabo por flotación selectiva de molibdenita seguida por depresión de sulfuros de cobre y hierro [39]. El concentrado más duro de molibdeno se limpia y se vuelve a limpiar con rectificaciones entre etapas para asegurar la máxima liberación. La flotación se lleva a cabo a niveles altos de pH, usando cal para asegurar una buena depresión de minerales sulfurosos, principalmente sulfuros de hierro y cobre. Otros depresores usados incluyen cianuro y reactivo Nokes (componentes tiofosforoso o tioarsénico).

El polvo molido de mineral se mezcla con el uso de colectores de molibdeno (tales como aceite diesel, keroseno, aceites refinados, aceite de pino o éster xantato) mejorando la flotabilidad y haciendo más fácil la separación selectiva [10]. El molibdeno flotará naturalmente con el cobre, ya que el pH óptimo de flotación del molibdeno es de 7-8 mientras que la óptima selectividad del cobre esta típicamente en un rango de pH de 9-11.

El mineral menos denso se eleva en la espuma que se recoge como se observa en la siguiente imagen (Fig. 1.7), justo en esta parte del proceso se separa la molibdenita del sulfuro de cobre.

El concentrado resultante contiene entre 85 y 92 % de disulfuro de molibdeno industrialmente utilizable (MoS_2). Se realiza una tostación en aire entre 500 y 650 °C donde se produce concentrado de molibdenita tostado (MoO_3), también conocido como óxido técnico de Mo. Aproximadamente del 40 al 50 % del molibdeno se usa de esta forma, principalmente como elemento de aleación en productos de acero [2,10].



La producción de concentrado de molibdeno

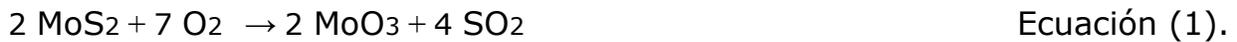


Primer plano de la celda de flotación

Fig. 1.7. Proceso de Flotación del Molibdeno [11].

1.2.3.- Tostación

La tostación se realiza a temperaturas entre 500 y 650 °C donde el concentrado de MoS₂ se convierte en concentrado de (MoO₃) tostado (también conocido como óxido tecnológico), por las reacciones químicas siguientes:



En los tostadores, los concentrados de molibdenita se mueven de arriba a abajo contra una corriente de aire caliente y gases soplados desde el fondo, como se observa en la siguiente imagen (Fig. 1.8). Los grandes rastrillos rotatorios mueven el concentrado de molibdenita para promover la reacción química. Los sistemas de desulfuración tales como las plantas de ácido sulfúrico o depuradores de cal eliminan el dióxido de azufre de los gases tostadores del efluente.



Interior de un horno de tostación
(Cortesía de Molybmet, Chile)

Fig. 1.8. Tostación de molibdenita [11].

El concentrado de molibdenita tostado resultante contiene típicamente un mínimo de 57 % de molibdeno y menos del 0,1 % de azufre.

1.2.4.- Concentración del óxido de molibdeno técnico

Alrededor del 25 % del concentrado de molibdenita tostado producido en todo el mundo se procesa para generar una serie de productos químicos. La mejora se realiza:

- por sublimación para producir óxido molíbdico puro (MoO_3).
- mediante procesos químicos húmedos para producir una amplia gama de productos químicos puros de molibdeno (principalmente óxidos molíbdicos y molibdatos) [2, 6].

Este último implica la disolución del concentrado tostado en un medio alcalino (hidróxido de amonio o sodio), seguido por la eliminación de impurezas por precipitación y filtración y/o extracción con disolvente. La solución de molibdato de amonio resultante se convierte entonces en varios productos de molibdato por cristalización o precipitación ácida. Estos pueden procesarse adicionalmente por calcinación a trióxido de molibdeno puro. Como se muestra en la figura 1.9.

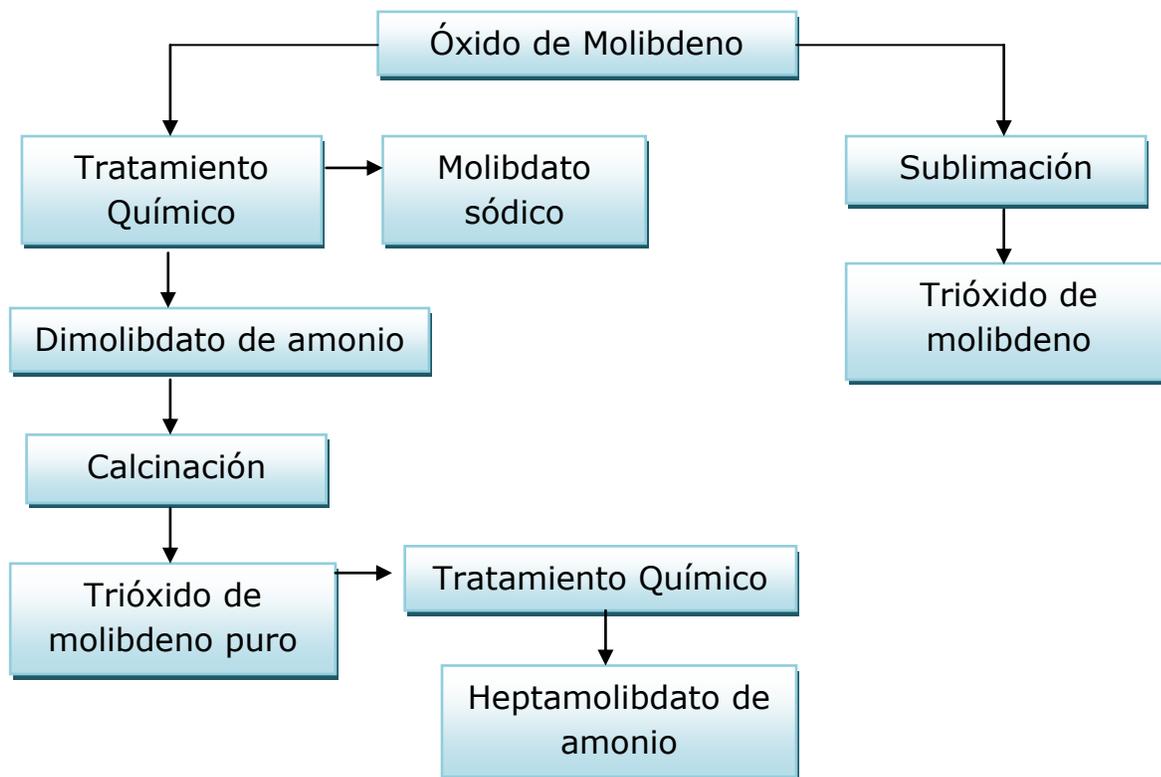
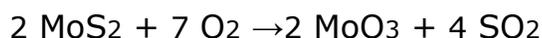


Fig. 1.9. Descripción general de los procesos para la obtención de los derivados de MoO₃.

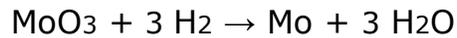
La tecnología convencional para producir molibdeno a partir de concentrados de molibdenita consiste en varias etapas que incluyen la tostación de concentrados para producir trióxido de molibdeno (MoO₃), la purificación del (MoO₃) y finalmente la reducción del (MoO₃) con hidrógeno en dos o más pasos hasta obtener Mo de grado comercial que contiene Mo en 66.65%.

El óxido de molibdeno es el compuesto químico con la fórmula MoO₃. Es un sólido de color violeta y es un conductor metálico, el estado de oxidación del Mo es VI.

El trióxido de molibdeno, como ya se mencionó, es industrialmente producido por la tostación de disulfuro de molibdeno, de acuerdo a la siguiente reacción química:



Es usado en la fabricación de molibdeno metálico, el cual sirve como aditivo al acero y aleaciones resistentes a la corrosión. Se obtiene por reducción del óxido con hidrógeno a elevadas temperaturas [2].



Debido a la estructura de las capas octaédricas del trióxido de molibdeno, y a la facilidad de reducirse (pasar de Mo VI a Mo V), es un producto de interés en la industria electroquímica, utilizado principalmente en displays (pantallas), catalizadores de reacciones químicas y fotoquímicas.

El trióxido de molibdeno tiene un uso industrial generalizado. Su uso principal es como un aditivo al acero y otras aleaciones resistentes a la corrosión. Sus propiedades se muestran en la siguiente fig. 1.10.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ÓXIDO DE MOLIBDENO
Fórmula: MoO_3
Peso molecular: 143,94 g/mol
Apariencia: Sólido
Color: Blanco o ligeramente amarillo o azul
Densidad: 4,69 g/cm ³
Punto de fusión: 795°C
Punto de ebullición: 1155°C
Solubilidad en agua: 0,1066 g/100 ml (18°C), 2,055 g/100 ml (70°C)

Fig. 1.10. Propiedades del MoO_3 [2].

También se utiliza en la producción de productos de molibdeno, como un catalizador industrial, pigmentos, nutrientes de cultivo, componente en la fabricación de vidrio, cerámica y esmaltes, como retardante de flama para resinas de poliéster y cloruro de polivinilo y como reactivo químico para la eliminación de compuestos sulfurados [6, 9, 12].

1.3.- Molibdeno

El molibdeno presenta una serie de propiedades que lo hacen un metal de alto interés para formar aleaciones. Estas propiedades son:

- alto punto de fusión
- baja presión de vapor
- alta resistencia a elevadas temperaturas
- bajo coeficiente de expansión térmica
- alta conductividad térmica
- baja capacidad calórica
- alto módulo de elasticidad
- alta resistencia a la corrosión
- temperatura de recristalización entre 800-1200°C
- maquinabilidad
- soldabilidad

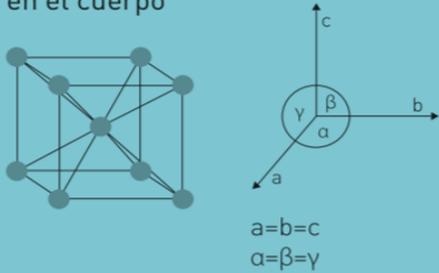
Sus principales propiedades se resumen en las siguientes figuras (1.11, y 1.12):

Generales
Peso atómico: 95,96
Símbolo: Mo
Número atómico: 42
Estado a temperatura ambiente: Sólido
Color: Gris metálico, duro
Configuración electrónica: [Kr] 4d⁵ 5s¹
Volumen atómico: 9,4 cm³/mol
OSHA: TWA: 15 mg/m³
NIOSH: IDLH: 5000 mg/m³

Sólido
Densidad: 10,28 g/cm³
Temperatura de fusión: 2623°C
Calor de fusión: 8,95 kcal/mol
Calor específico: 5,75 cal/mol K

Fig. 1.11. Propiedades generales del Mo [2].

Atómicas
Estructura cristalina: Cúbica centrada en el cuerpo



Estados de oxidación: 6, 5, 4, 3, 2, 1, -1, -2

Modelo de electrones: $\cdot\cdot\text{Mo}\cdot\cdot$

Fig. 1.12. Propiedades atómicas del Mo [2].

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Cuando se suministra energía térmica a una muestra, se puede producir un espectro de emisión: un espectro de líneas que es específico de un elemento y está siendo generado por átomos excitados del elemento. Las líneas espectrales se producen cuando los electrones externos o de valencia, de un elemento en estado de vapor atómico, pasan de un estado excitado de energía al estado fundamental. Debido a que los átomos poseen solo niveles de energía electrónicos, la energía es discontinua y los espectros aparecen como líneas discretas que se emiten a determinadas longitudes de onda. Las longitudes de onda de las líneas del espectro son características del elemento emisor y la intensidad de la emisión depende de la concentración del elemento, por lo que un espectro de emisión proporciona información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental de la muestra.

Un átomo con todos sus electrones localizados en orbitales disponibles de menor energía, se dice que se encuentra en su estado fundamental y es en este estado, en el que normalmente existe cada átomo. Cuando se suministra energía al átomo en estado fundamental por absorción de radiación electromagnética; la energía suministrada puede incrementar la energía cinética del átomo o el átomo puede absorber la energía y pasar a un estado excitado (menos estable). En este proceso de excitación, un electrón del átomo en estado basal es promovido hacia un orbital superior de mayor energía. El electrón permanece en estado excitado por muy breve tiempo; después 10^{-8} segundos retorna a un orbital de menor energía (estado menos excitado). Si la energía absorbida por el átomo es suficientemente alta, el electrón puede ser separado completamente del átomo, generando un ion cargado positivamente; la energía requerida para este proceso de ionización se llama potencial de ionización y es diferente para cada elemento. Los iones

también tienen estado fundamental y excitado a través del cual pueden absorber y emitir energía por los mismos procesos de excitación y de decaimiento como un átomo (Fig. 2) [3, 14, 17].

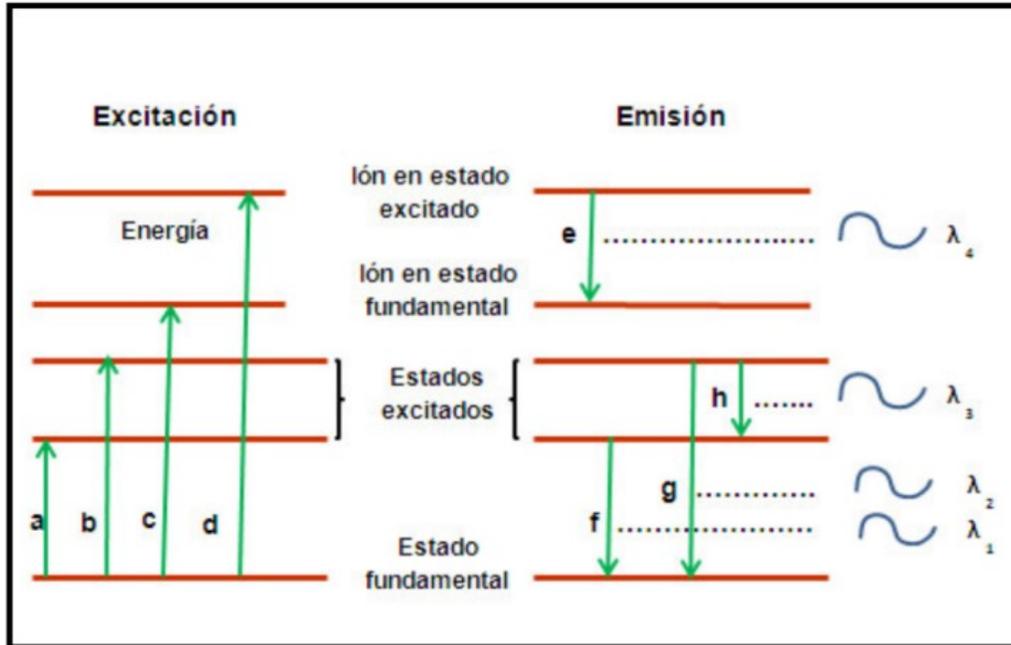


Fig. 2. Diagrama de niveles de energía representando transiciones energéticas: a y b representan procesos de excitación, c es el proceso de ionización, d es el proceso de ionización/excitación, e representa la emisión iónica y f, g, h representan la emisión atómica [3].

Las transiciones en un átomo o ion pueden ser por radiación (implica absorción o emisión de radiación electromagnética). Si la transición ocurre entre un nivel superior **Em** y un nivel inferior **Ek**, la diferencia de energía, emitida como radiación electromagnética, está relacionada con la frecuencia de la radiación (ν) [3].

Esta relación, basada en la teoría cuántica de Planck, es la ecuación básica de la espectroscopia de emisión en la cual es evidente la relación entre la energía de la transición electrónica y la longitud de onda a la que aparece la línea espectral. La emisión de radiación electromagnética se presenta

mayormente en la región espectral ultravioleta-visible (UV-Vis). Sin embargo, las longitudes de onda de regiones espectrales adyacentes son superpuestas; por tanto, la región de longitud de onda más utilizada en espectrometría atómica es aproximadamente desde 160 hasta 850 nm (Fig. 2.1) [3].

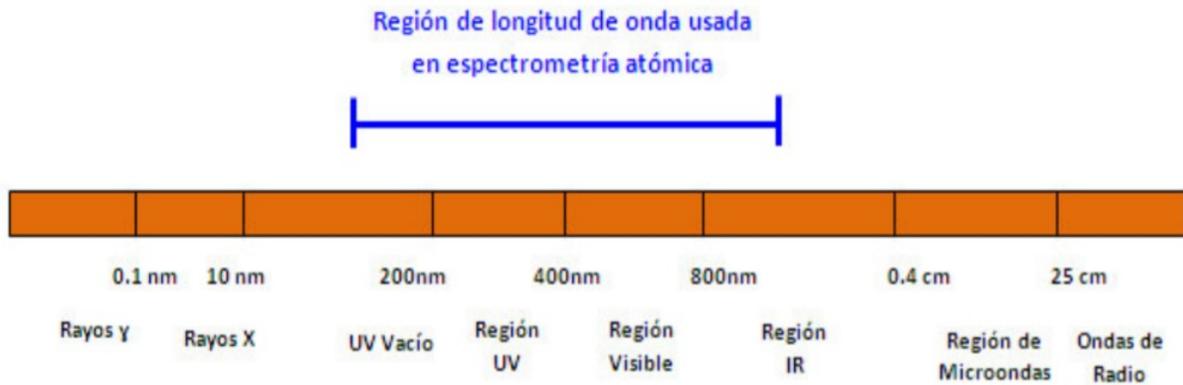


Fig. 2.1. Regiones del espectro electromagnético [3].

Las técnicas más utilizadas para la determinación de concentraciones de elementos en una muestra se basan en la espectrometría atómica que involucra la radiación electromagnética (luz), que es absorbida o emitida por los átomos de una muestra, de la cual puede obtenerse información cuantitativa significativa sobre una muestra (concentración) que está relacionada con la cantidad de radiación electromagnética que se emite o absorbe mientras que, la información cualitativa (qué elementos están presentes) se relaciona con las longitudes de onda en las que se absorbe la radiación [3, 14, 17, 27].

2.1.- Componentes del ICP-OES y del ICP-MS

El espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido y el espectrómetro de masas con plasma comparten algunos de sus componentes y constan de cuatro principales:

- sistema de introducción de muestras (bomba peristáltica, cámara de nebulización, nebulizador, drenajes).
- fuente de emisión del ICP (Generador de radiofrecuencia, antorcha, plasma).
- sistema óptico en el caso del ICP-OES y sistema de separación de iones en el caso de ICP-MS.
- detector y sistema de lectura.

Para ambas técnicas el sistema de introducción de muestras y la fuente de emisión es la misma por la cual en las siguientes secciones se especificarán dichos componentes para ambos equipos.

La función principal del sistema de introducción de muestras genera un aerosol fino de la muestra y se logra a través de las siguientes partes:

2.1.1.- Bomba peristáltica

Las bombas peristálticas, como la que se muestra en la siguiente figura (2.2) utilizan una serie de rodillos que empujan la solución de muestra a través de la tubería usando un proceso conocido como peristalsis. La bomba en sí no entra en contacto con la solución, solo con la tubería que transporta la solución desde el recipiente de muestra hasta el nebulizador [3].

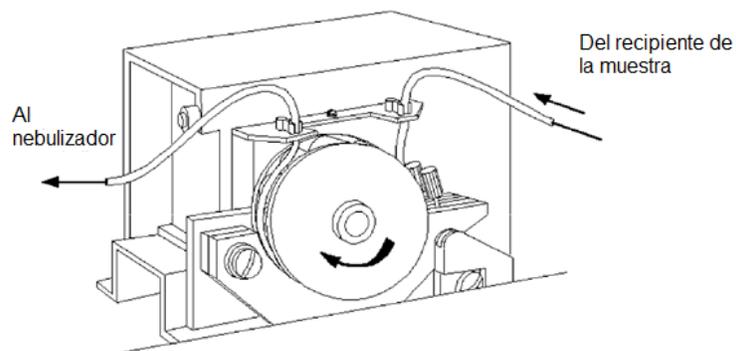


Fig. 2.2. Bomba peristáltica [adaptada de referencia 3].

El beneficio la bomba peristáltica es que asegura un flujo de líquido constante, independientemente de las diferencias de viscosidad entre muestras, estándares, y blancos.

2.1.2.- Nebulizador

Los nebulizadores son dispositivos que convierten un líquido en un aerosol que puede transportarse al plasma. Un sistema de introducción ideal debe proporcionar gotas finas con diámetros $\leq 10 \mu\text{m}$ y ser monodisperso, para que se mejore la eficiencia de transporte y límites de detección.

El proceso de nebulización es uno de los pasos críticos en ICP. El sistema de introducción de la muestra ideal sería aquel que entrega toda la muestra al plasma en forma de aerosol, para que se vaporice, se atomice, se ionice y se excite de forma reproducible. Este diseño permite obtener un flujo de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ para ICP MS y de 1 000 $\mu\text{l}/\text{min}$ para ICP-OES. El diámetro del orificio de la muestra es de 0.5 mm y 0.76 mm, para flujos de 400 y 1000 $\mu\text{l}/\text{min}$ respectivamente. Este diseño es sólo compatible con cámaras de nebulización tipo Scott [3, 25, 26].

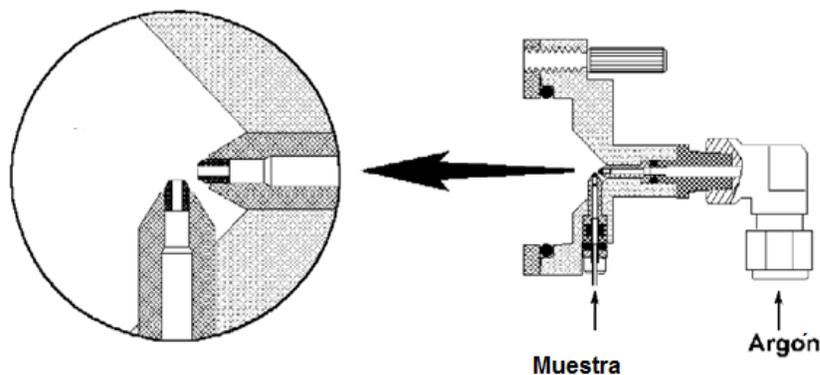


Fig. 2.3. Nebulizador de flujo cruzado [3].

Los aerosoles para ICP-OES e ICP-MS son generados neumáticamente de acuerdo las diferentes interacciones geométricas gas-líquido, en este caso en

el nebulizador de flujo cruzado (Fig. 2.3), hay una corriente de alta velocidad de gas argón que se dirige de forma perpendicular a la punta de un tubo capilar. La solución es extraída a través del tubo capilar por la región de baja presión creada por el gas de alta velocidad o forzada hacia arriba del tubo con una bomba. En cualquier caso, el contacto entre el gas de alta velocidad y la corriente de líquido hace que el líquido se rompa en un aerosol. Otra ventaja de los nebulizadores de flujo cruzado es que generalmente son más resistentes a la corrosión que los nebulizadores concéntricos de vidrio. De hecho, este nebulizador tiene una punta capilar de zafiro y una punta de rubí rojo, ambos contenidos en un cuerpo de polietereetercetona (PEEK).

2.1.3.- Cámara de nebulización

Generalmente, la mayoría de los nebulizadores producen aerosoles primarios con una amplia distribución de tamaños de gotas (aerosoles polidispersos) con diámetros desde sub micras $< 1 \mu\text{m}$) hasta $100 \mu\text{m}$ o superiores. Por ello, después del nebulizador, el siguiente dispositivo en un sistema de introducción de muestras líquidas es la cámara de nebulización, cuya principal función es actuar como un "filtro" adecuando las características del aerosol generado por un nebulizador a los requerimientos de la fuente de atomización [3, 14, 25, 31].

La función principal de la cámara es eliminar las gotas grandes del aerosol. Un objetivo secundario es suavizar los pulsos que se producen durante la nebulización, a menudo debido al bombeo de la solución. En general, las cámaras para el ICP están diseñadas para permitir que las gotitas de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ o menos pasen al plasma. Con nebulizadores típicos, este rango de gotas constituye aproximadamente del 1 al 5 % de la muestra que se introduce en el nebulizador. El 95–99 % restante de la muestra se drena en un contenedor de desechos. La cámara está hecha de materiales resistentes a la corrosión y permiten al analista, introducir

muestras que contienen ácido fluorhídrico que podrían dañar las cámaras ciclónicas de vidrio, figura 2.4.

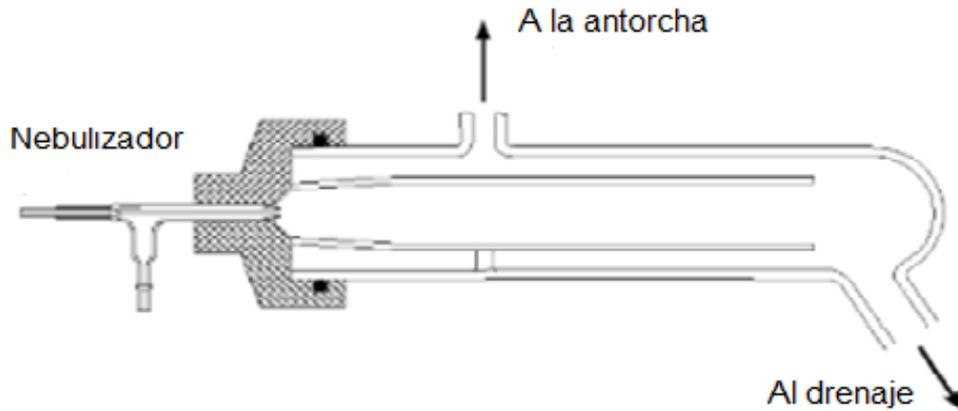


Fig. 2.4. Cámara de nebulización [3].

2.1.4.- Drenajes

El sistema de drenaje es una parte aparentemente simple de un sistema de introducción de muestras, el drenaje que lleva el exceso de muestra de la cámara de nebulización a un contenedor de desechos puede tener un impacto en el rendimiento del instrumento ICP. Además de llevar la muestra en exceso, el sistema de drenaje proporciona la contrapresión necesaria para forzar el flujo de gas del nebulizador portador de aerosoles a través del tubo del inyector de la antorcha y hacia la descarga de plasma. Si el sistema de drenaje no drena uniformemente o si permite que las burbujas pasen a través de él, la inyección de la muestra en el plasma puede interrumpirse y pueden aparecer señales de emisión ruidosas. Para un rendimiento adecuado, es importante mantener el nivel de líquido dentro del sistema de drenaje en la posición recomendada. Además, cuando se introducen muestras orgánicas en el ICP, puede ser necesario utilizar un tubo de drenaje designado para uso con disolventes orgánicos.

2.2.- Introducción, fuente de emisión

El plasma ICP se forma mediante el acoplamiento de la energía suministrada por un generador de radiofrecuencia (RF) con el gas de argón a través de un campo magnético producido por la bobina de inducción que rodea la parte superior de la antorcha donde se genera el plasma [3, 14, 28]. Inicialmente, el plasma se inicia con la generación de electrones a través de la descarga de un Tesla, el campo magnético producido por el generador de radiofrecuencia (RF) acelera los electrones y alcanzan una energía suficiente para ionizar los átomos gaseosos (Ar) presentes en el plasma. Las posteriores colisiones con otros átomos gaseosos hacen que se propague la ionización y por lo tanto que el plasma se sustente por sí mismo [3]. Los iones y electrones generados interactúan en el campo magnético oscilante que hará que se muevan siguiendo trayectorias circulares, produciéndose el calentamiento óhmico del argón por la resistencia de los mismos al movimiento, observado en la figura 2.5.

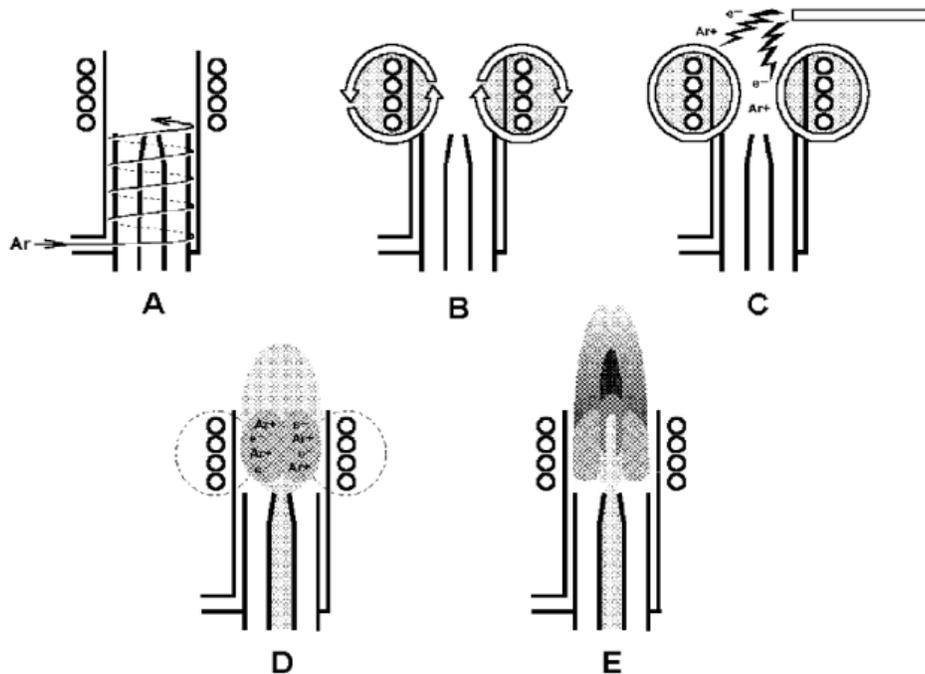


Fig. 2.5. Formación del plasma de argón [3].

- A - El gas argón gira a través de la antorcha.
- B - La potencia de RF se aplica a la bobina de carga.
- C - Una chispa produce algunos electrones libres en el argón.
- D - Los electrones libres son acelerados por los campos de RF causando una mayor ionización y formando un plasma.
- E - El flujo del nebulizador portador de aerosoles de muestra perfora todo el plasma.

2.2.1.- Generadores de radiofrecuencia (RF)

Es el dispositivo que proporciona la potencia para la generación y el mantenimiento de la descarga de plasma. Esta potencia, que normalmente oscila entre 700 y 1500 vatios, se transfiere al gas de plasma a través de una carga que rodea la antorcha. La bobina de carga (Fig. 2.6) que actúa como antena para transferir la potencia de RF al plasma, generalmente se fabrica con tubos de cobre y se enfría mediante agua o gas durante la operación.

La mayoría de los generadores de RF utilizados para ICP funcionan a una frecuencia entre 27 y 56 MHz. Sin embargo, en la actualidad un creciente número de instrumentos opera a 40.68 MHz debido a las mejoras en la eficiencia del acoplamiento y las reducciones en la intensidad de las emisiones de fondo realizadas a esta frecuencia.

La espiral induce un campo electromagnético oscilante al final de la antorcha y en el interior de la espiral. Una chispa de alto voltaje provoca iones de Ar^+ y e^- en las paredes del tubo más externo de la antorcha creando el plasma, el cual llega a la zona de inducción y favorece el acoplamiento al campo oscilante. La radiofrecuencia origina colisiones no elásticas entre Ar^+ y e^- , de modo que por efecto Joule, se alcanzan temperaturas de hasta 10000 K, dando lugar a más iones de Ar^+ y excitando los átomos presentes en el

plasma hasta una energía característica del 1º potencial de ionización del Ar que es de 15.76 eV [3].

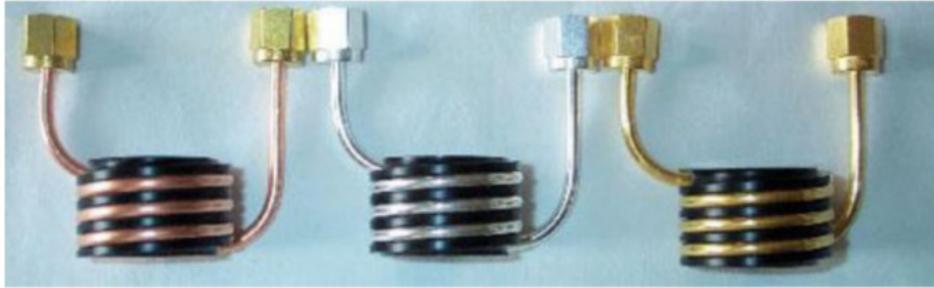


Fig. 2.6. Bobinas de inducción [32].

2.2.2.- Antorchas

Las antorchas están formadas por tres tubos concéntricos, este diseño permite el ingreso del gas argón para formar el plasma y la inyección del aerosol de la muestra [3, 30, 32].

En el diseño que se observa en la fig. 2.7, el gas que circula entre los tubos más externos, es denominado "flujo de gas refrigerante", "flujo de gas plasma" o más recientemente "flujo de gas externo". Este gas es utilizado para mantener fría la pared de cuarzo de la antorcha y también para formar el plasma, el rango del flujo de gas externo puede estar entre 11 y 15 L/min. El gas que circula entre el segundo tubo y el tubo inyector es denominado "flujo de gas auxiliar" o "flujo de gas intermedio". Bajo condiciones de operación estándar, el rango de flujo de gas intermedio está entre 0.5 y 2 L/min. La función de este gas es levantar el plasma, esto permite alejar la base del plasma de los extremos de los tubos auxiliares e inyector, evitando de esta manera que estos tubos se fundan [3].

El flujo de gas que transporta el aerosol de la muestra hacia el plasma, es inyectado a través del tubo central o "inyector". Bajo condiciones de operación estándar y dependiendo del tipo de nebulizador, el rango de este

flujo de gas es de 0.5-1.5 L/min, este flujo de gas que es utilizado también para la nebulización, puede penetrar y hacer un agujero en el plasma. Debido a que este flujo de gas transporta la muestra hacia el plasma, es denominado "flujo de gas muestra", "flujo de gas de nebulizador" o más recientemente "flujo de gas interno" [3, 33].

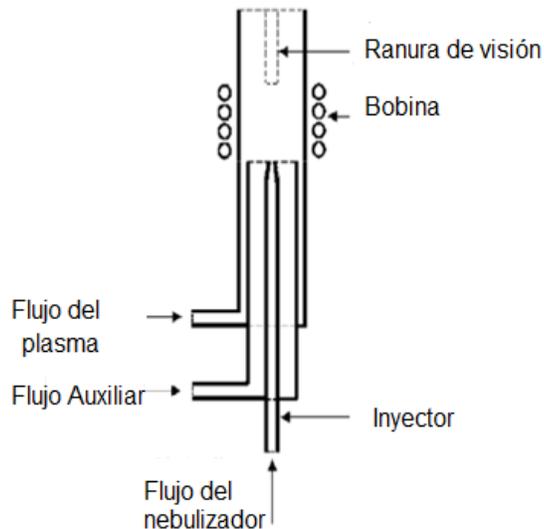


Fig. 2.7. Esquema de la antorcha utilizada en ICP-OES [adaptada de referencia 3].

2.2.3.- Naturaleza del plasma

Desde el punto de vista de la espectrometría atómica un plasma se describe como un gas parcialmente ionizado cuya temperatura y energía es suficientemente elevada para atomizar, ionizar y excitar la mayoría de los elementos de la tabla periódica. El gas utilizado para generar el plasma (ICP) es argón. Como cualquier gas noble; el argón es un elemento monoatómico con una alta energía de ionización (15.76 eV), es químicamente inerte y tendrá las siguientes funciones:

- atomizar la muestra para obtener el analito en átomos libres que permitan realizar el análisis cuantitativo.

- permitir una ionización parcial de los átomos del analito.
- permitir la excitación de átomos e iones hacia estados de mayor energía.
- no hay compuestos estables que se formen entre el argón y los analitos.

Una de las razones importantes de la superioridad del ICP está en la alta temperatura dentro del plasma. La temperatura del gas en el centro del ICP es de aproximadamente 6800 K. La figura 2.8 muestra un esquema de la antorcha donde se genera el plasma, las principales zonas y el perfil de temperaturas del plasma.

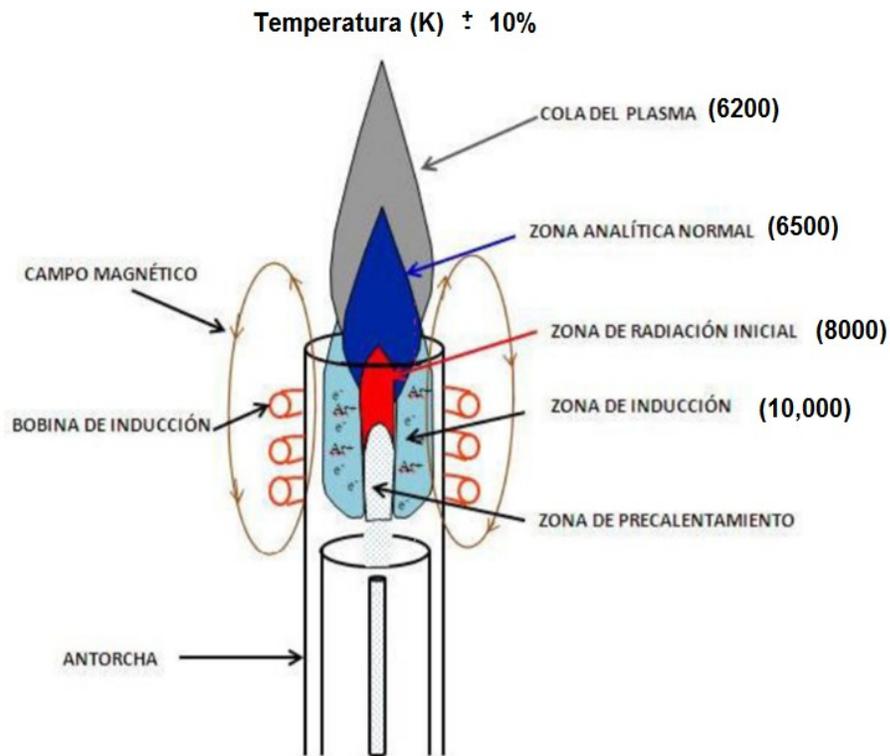


Fig. 2.8. Zonas del plasma [Tomado de las ref. 3 y 4].

La zona de inducción (núcleo del plasma), es la parte donde la energía de la bobina de inducción es acoplada. Esta es la zona más caliente del plasma. El núcleo del plasma suministra energía a las otras zonas del plasma, particularmente al aerosol de la muestra, la cual es introducida a través del gas de transporte (gas nebulizador). La muestra y el gas de transporte

ingresan al plasma a la temperatura ambiente aproximadamente y son calentadas muy rápidamente. La primera zona del plasma, se denomina zona de precalentamiento, en esta zona, la muestra ingresada como aerosol pasa por los procesos de desolvatación, volatilización y atomización [33].

La desolvatación es la evaporación del disolvente de las gotas, obteniendo una suspensión de aerosol seco, es decir partículas desolvatadas [3, 7, 14].

En la fig. 2.9 se puede observar el proceso de la muestra dentro del plasma de argón de manera detallada.

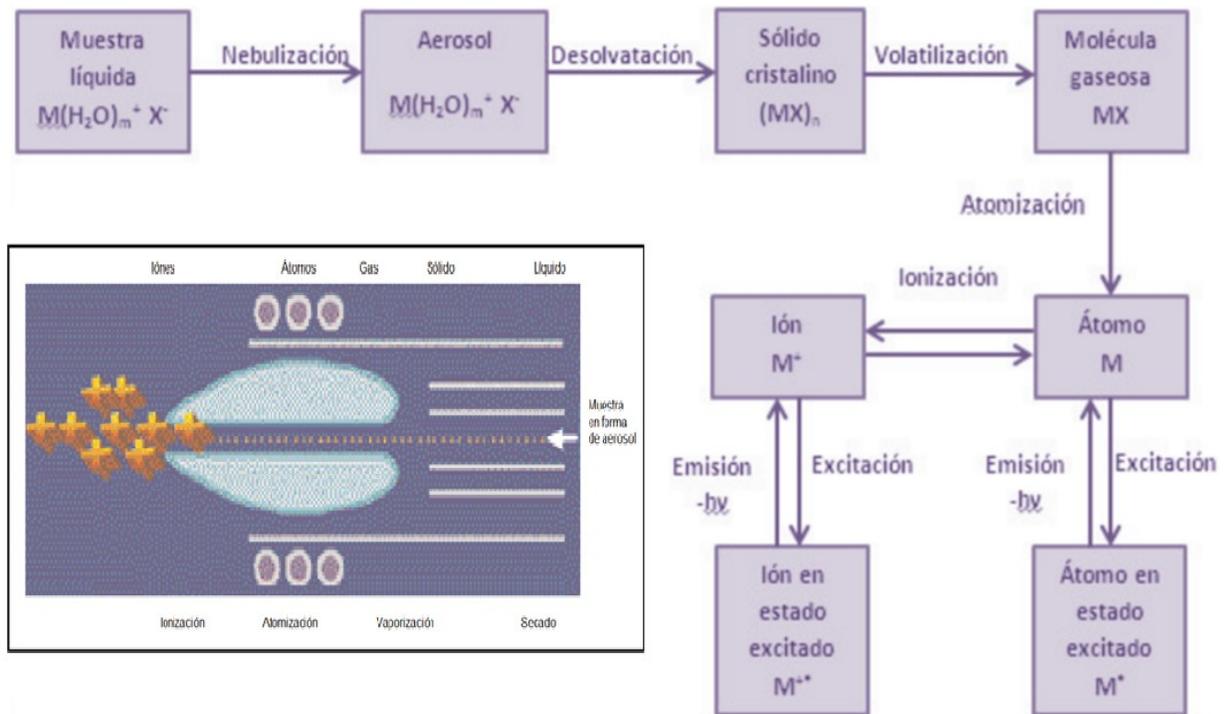


Fig. 2.9. Proceso de la muestra en el plasma de argón [adaptada de referencia 3].

La siguiente zona es denominada zona de radiación inicial, en ésta los átomos formados son excitados y emiten una radiación característica del analito. En la volatilización se produce la conversión del aerosol seco en un gas o un vapor. La atomización es la conversión de los analitos volatilizados

en átomos en estado basal. Una vez obtenidos los átomos en estado basal, se produce una ionización parcial; luego, estos átomos y iones son excitados. Las transiciones iónicas predominan en la zona analítica normal, la cual está localizada fuera del núcleo del plasma. Finalmente, los iones se recombinan con los electrones para formar átomos y éstos reaccionan con otros para formar moléculas. Esta zona es denominada cola del plasma [3, 7].

La configuración que se utilizará en ambas técnicas (ICP-OES e ICP-MS) es la vista axial del plasma (orientación horizontal), la zona analítica del plasma es observada a través de toda la extensión del plasma según un eje central (Figura 2.10) en la cual, la luz se recolecta directamente del centro del plasma, para minimizar el ruido de fondo, aumentar la sensibilidad y disminuir los límites de detección (típicamente entre 4 y 10 veces). Para el caso del ICP-MS, los iones generados son introducidos al espectrómetro por medio de un sistema de conos, como se verá más adelante.

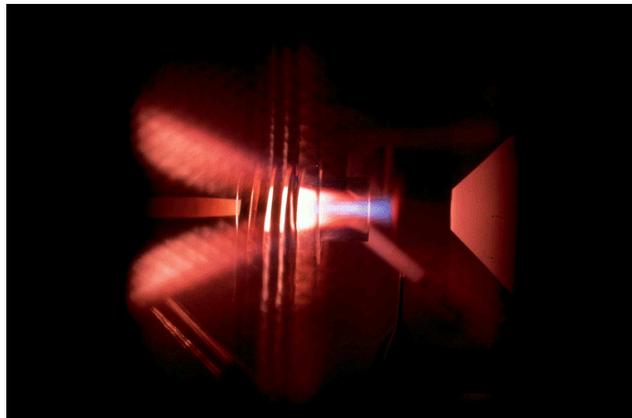


Fig. 2.10. Vista axial del plasma del ICP-OES.

2.3.- Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente ICP-OES

Con la técnica de espectroscopia (ICP-OES) es posible determinar de forma cuantitativa 76 elementos de la tabla periódica que se encuentran a niveles

de traza y ultra traza, partiendo de muestras en disolución acuosa, provenientes de una gran variedad de matrices previamente digeridas [3]. En la espectrometría de emisión óptica (OES), la muestra se somete a temperaturas lo suficientemente altas como para causar no solo la disociación en átomos, sino también causar cantidades significativas de excitación colisional y la ionización de los átomos de la muestra. Todos los átomos e iones excitados pueden emitir su radiación característica casi al mismo tiempo. Esto da como resultado la flexibilidad de elegir entre varias longitudes de onda de emisión diferentes para un elemento y en la capacidad de medir la emisión de varios elementos diferentes al mismo tiempo. En la figura 2.11 se muestra el equipo utilizado para los análisis por espectrometría de emisión óptica [3, 7, 14, 30].



Fig. 2.11. Espectrómetro de emisión con plasma de acoplamiento inductivo, Marca: Perkin Elmer, Modelo: 4300 DV.

De acuerdo con la figura 2.12, una bomba peristáltica introduce la muestra líquida hacia el nebulizador, el cual genera un aerosol suspendido en argón.

Este aerosol es transportado por una corriente de argón hacia el plasma para su desolvatación, vaporización, atomización y/o ionización y excitación de los analitos presentes en la muestra. Los átomos y iones excitados emiten radiaciones características, las cuales son dirigidas hacia el sistema óptico para su separación de acuerdo a sus longitudes de onda. Finalmente, estas radiaciones son transmitidas hacia el detector, el cual convierte la energía luminosa en señales electrónicas para su cuantificación [3, 7, 25].

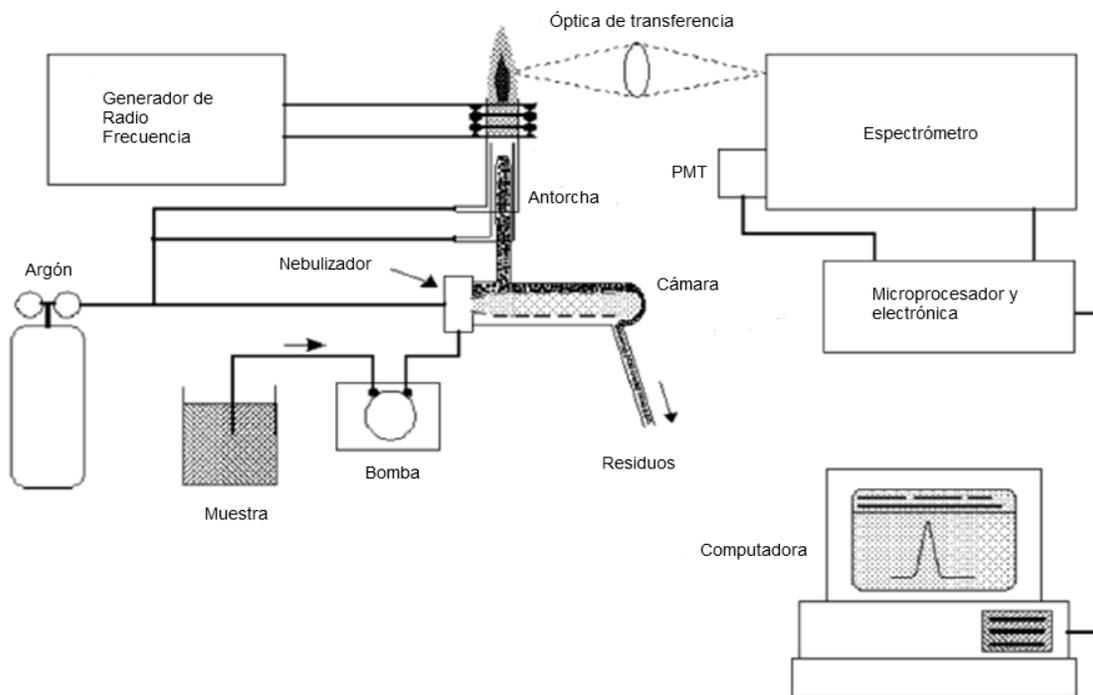


Fig.2.12. Representación del diseño de un instrumento de ICP-OES [adaptada de referencia 3].

2.3.1.- Espectrómetro

La luz emitida debido a la excitación de los átomos presentes en la muestra se debe separar para su identificación y cuantificación. La radiación emitida por los átomos, ya sea radial o axial, es recolectada por un espejo convexo y enfocada a una rendija de entrada hacia el espectrómetro. Una vez que la luz

entra, pasa por una rejilla de difracción, cuya función es separar la luz en las diferentes longitudes de onda que la componen.

Se utiliza una rejilla de difracción, que es un espejo con líneas grabadas en su superficie, suele tener de 600-4200 líneas por mm. La luz será difractada en un ángulo que dependerá de la longitud de onda y de la densidad de líneas de la rejilla. La radiación pasa de ser policromática a monocromática y así por medio de espejos es dirigida a la rendija de salida hacia el detector. Cuando hay diversas salidas que permiten la detección de varias longitudes de onda se le llama policromador [3].

Actualmente, algunos equipos utilizan dos sistemas dispersivos colocados perpendicularmente para permitir una mejor separación de la luz. Por lo general, el primer dispositivo es una rejilla Echelle que suele tener menor densidad de líneas por mm que las rejillas comunes. Esta rejilla produce órdenes espectrales múltiples superpuestos. El segundo dispositivo dispersor puede ser un prisma o una rejilla y así se crea un patrón bidimensional que se denomina Echellograma (Fig. 2.13). Estas características proporcionan ventajas al equipo como lo es la reducción del tamaño del mismo y una mejor resolución [3, 7, 14, 34].

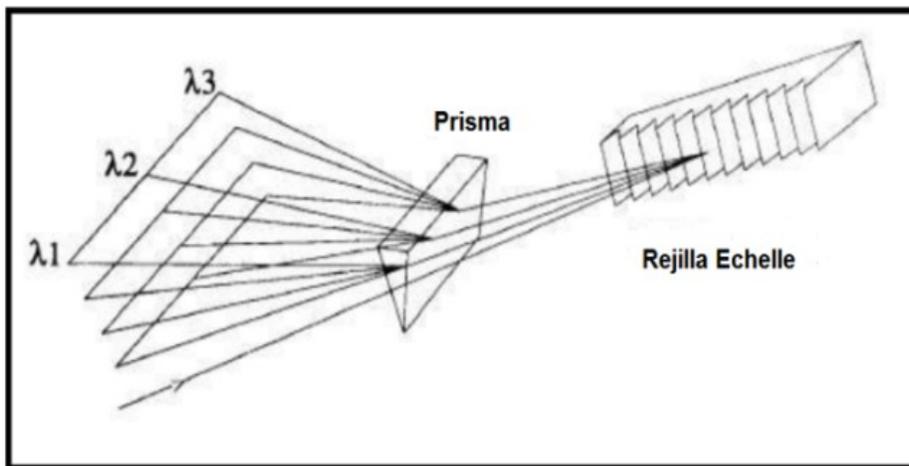


Fig. 2.13. Monocromador Echelle [Tomado de ref. 3].

2.3.2.- Detectores

La luz, una vez separada, se dirige al detector. De manera más reciente los detectores de estado sólido son utilizados en instrumentos simultáneos. Los detectores que son de alta sensibilidad y resolución para aplicaciones espectroscópicas, están basados en las propiedades de foto-sensibilidad del silicio en estado sólido y pertenecen a la familia de los dispositivos de transferencia de carga [3].

En el sustrato, cada átomo de silicio está unido a otro en una red tridimensional y dicho enlace puede romperse cuando se suministra suficiente energía, como lo es la energía proveniente de fotones en la longitud de onda visible y ultravioleta. Cuando el enlace se rompe, un electrón se libera y queda un hueco en la estructura cristalina. Si se aplica voltaje a lo largo del bloque de silicio, los electrones se moverán en dirección opuesta del campo eléctrico, hacia la interfase silicio-dióxido de silicio, mientras que los huecos se moverán en dirección opuesta a los electrones. El movimiento crea una corriente proporcional a los fotones que llegan a la estructura. Los elementos CTDs son llamados pixeles cuyo tamaño va de 6 a 30 μm y cada pixel es capaz de almacenar una carga generada por los fotones.

Para un instrumento con una rejilla Echelle, se ha introducido un nuevo tipo de detector tipo CCD llamado dispositivo de cargas acopladas en arreglo segmentado (SCD). En este tipo de detectores se tienen colecciones individuales de pequeños subarreglos de 20 a 80 pixeles cada uno, con dimensiones de 12.5 μm de ancho y de 80 a 170 μm de altura, la cual dependerá de la longitud de onda y del orden espectral de la línea espectral. Se tienen más de 200 de estos subarreglos en una base de silicio en un patrón bidimensional asociado con el echellograma (Fig. 2.14) [3, 34].

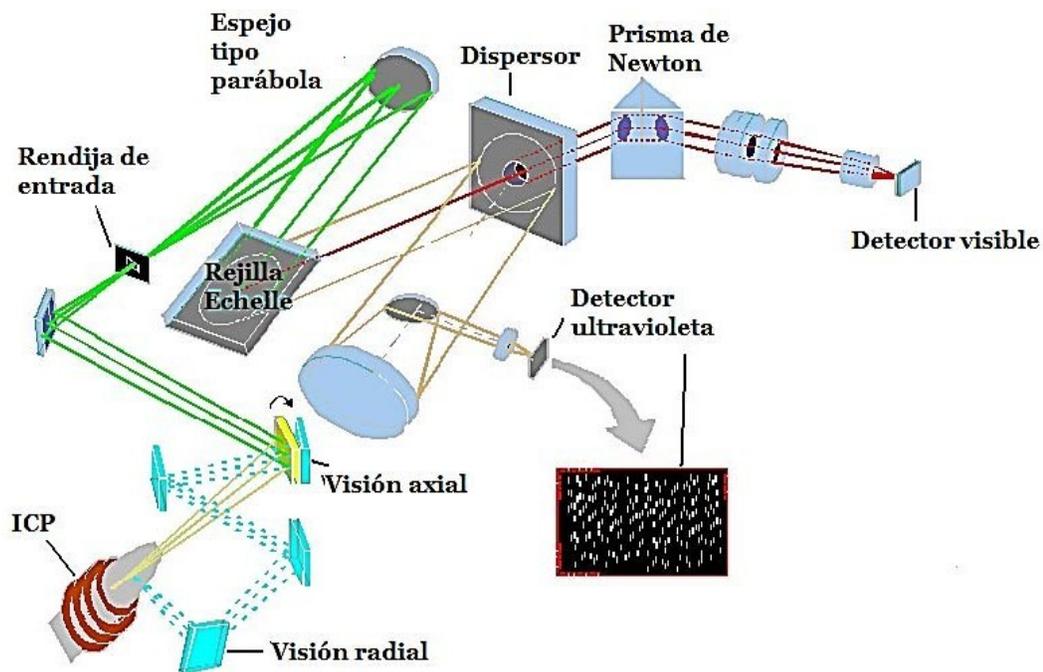


Fig. 2.14. Sistema óptico [3].

2.4.- Interferencias

Una interferencia es aquella que causa que la señal del analito en la muestra sea diferente a la señal del analito en la misma concentración en una disolución de calibración. Debido a que éstas son un problema, las técnicas analíticas han ido evolucionando para minimizar las interferencias, aunque ninguna técnica está completamente libre de interferencias. Las interferencias pueden ser de distintos tipos [3].

2.4.1.- Interferencias espectrales

Las interferencias espectrales son las más estudiadas y suelen darse debido a los efectos de matriz. La solución suele ser el incrementar la resolución del espectrómetro o seleccionar una línea de emisión alterna en donde no se observe alguna interferencia. Las interferencias espectrales pueden ser de tres tipos:

1. coincidencia directa de la longitud de onda con otra línea espectral.
2. superposición parcial con una línea próxima.
3. variación lineal o no lineal en la emisión continua de fondo.

Los primeros dos tipos de interferencias pueden darse por otro elemento presente en la matriz, por la línea del argón o por especies moleculares como N_2 . En el caso del segundo tipo de interferencia, se suelen utilizar algoritmos matemáticos para resolverla. Si es posible identificar y cuantificar la interferencia, se deducen factores de corrección. Para corregir el tipo 3 se registra la emisión de fondo en ambos lados de la línea espectral y se le asigna una función matemática.

2.4.2.- Interferencias químicas

Las interferencias químicas son debidas a la formación de compuestos o radicales y son escasas debido a las altas temperaturas del ICP, los tiempos de residencia y la atmósfera inerte [3].

2.4.3.- Interferencias por efectos de matriz

Las interferencias por efectos de matriz son usuales, ya que las características de ésta afectarán cada paso del proceso por el que pasa la muestra. Los efectos de matriz incluyen interferencia por nebulización, por transferencia, química o de ionización y por atomización y volatilización. Sin importar la razón, cuando este tipo de interferencias está presente, se detecta un cambio en la intensidad de la emisión. Uno de los aspectos importantes a considerar es la viscosidad de la muestra, la cual se puede deber a la naturaleza del disolvente y de su concentración. Los diferentes constituyentes de la matriz alteran su viscosidad, tensión superficial o densidad, lo que afecta la cantidad de muestra nebulizada. También se

pueden presentar efectos de memoria generalmente asociados a los capilares largos que se utilizan, así como la superficie de los materiales utilizados en el sistema de introducción de muestra [3, 8, 14].

2.5.- Técnica de Espectrometría de Masas con Plasma (ICP-MS)

La técnica de Espectrometría de Masas con Plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, es una técnica de alta precisión, bajos límites de detección y alto costo económico, analiza la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica en no más de un par de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos, etc. Tiene similitudes con la técnica antes presentada (ICP-OES) en la generación del plasma, la antorcha, el flujo de Argón, inyector, generador de radiofrecuencia, la cámara ciclónica, nebulizador y sistema de drenaje.

La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte, obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es obtenido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interface capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolo de masas como se observa en la fig. 2.15 [3, 26].

2.5.1.- Espectrómetro ICP-MS

El plasma es la fuente de energía que permite la ionización. Parte de los iones entran al espectrómetro, a través de una interface (conos) situada en la zona donde se generan mediante succión. Una bomba turbo molecular que hace vacío casi total (del orden de millonésimas de Torr), provoca que lleguen al deflector que, por diferencias de voltaje, elimina las especies químicas que no estén ionizadas, y manda las cargadas positivamente a una celda. En este punto todos los iones tienen la misma energía cinética, al llegar al cuadrupolo que consta de dos electrodos positivos y dos negativos cambia su polaridad [26], formando un ciclo donde los iones viajan del electrodo positivo repeliendolos al negativo y así sucesivamente hasta llegar a su separación espacial de los cationes según su masa. Las velocidades que adquieren son supersónicas, siendo mayores en los cationes de los elementos ligeros. El detector, al final del cuadrupolo, recibe a los iones e integra la información cada diferencial de tiempo al que se le asocia una especie química según su relación carga/masa. Los cationes ligeros llegan primero al detector (Fig. 2.15).

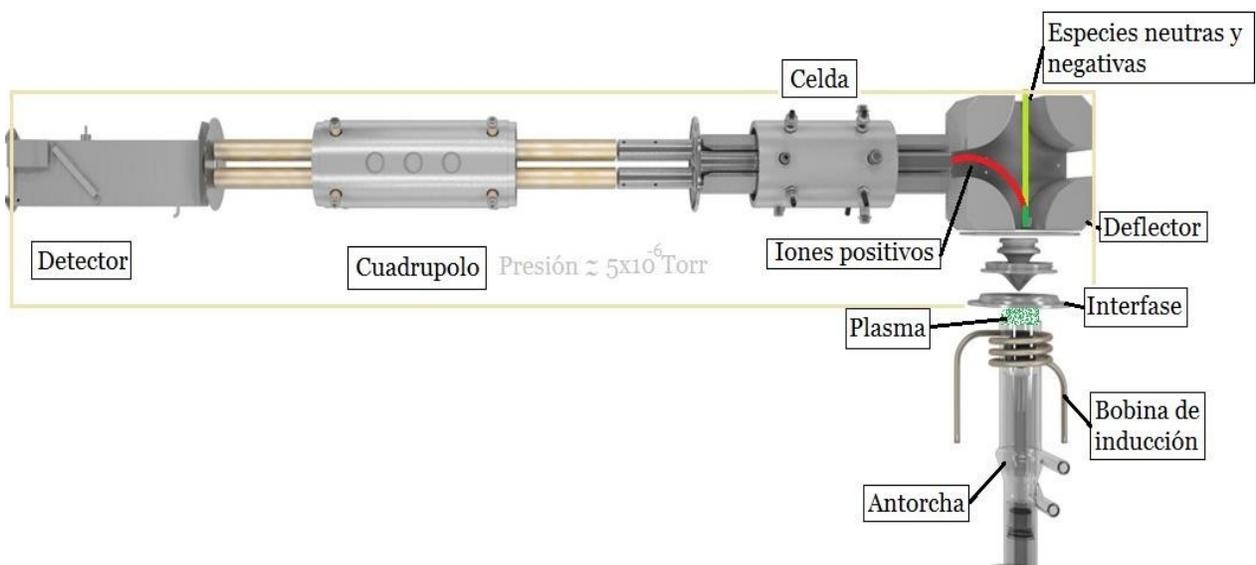


Fig. 2.15. Esquema del espectrómetro de masas [26].

2.5.2.- Sistema de detección

Como consecuencia del impacto de los iones en el detector, se produce el desprendimiento de electrones (primarios) y éstos son dirigidos por una diferencia de potencial hacia otra superficie de la que se liberan electrones secundarios. Si la energía adquirida entre el impacto sucesivo es suficientemente alta habrá en promedio más de un electrón secundario liberado. Después de suficientes repeticiones de este proceso, habrá un gran número de electrones generados. El dispositivo que funciona de este modo es conocido como multiplicador de electrones y el factor de multiplicación es típicamente del orden de 10^8 . Al final del dispositivo los electrones se dirigen a un electrodo colector y la carga del pulso resultante se procesa electrónicamente por el sistema de datos del espectrómetro [26, 28, 29]. El equipo utilizado en el Laboratorio de Investigación y Servicios en Toxicología se muestra en la siguiente figura (2.16).



Fig. 2.16. Espectrómetro de masas con plasma acoplado, marca Perkin Elmer, Modelo: NexION™ 300 D.

2.6.- Interferencias posibles en ICP-MS

Las interferencias se generan por la existencia de isótopos o por la formación de iones moleculares (aductos), debidos a las condiciones presentes en el plasma, dichos isótopos y aductos tienen el mismo peso que el elemento que se pretende cuantificar. A continuación, se describen los tipos de interferencias en ICP-MS.

2.6.1.- Poliatómicas

Las interferencias de iones poliatómicos son el resultado de interacciones entre las especies del plasma y las de la matriz y/o la atmósfera. El argón, hidrógeno y oxígeno están en exceso, y pueden combinarse entre sí o con elementos de la matriz. La suma de las masas de los elementos combinados iguala la masa del analito y genera la interferencia [25, 26, 27, 28, 29].

2.6.2.- Isobáricas

Las interferencias isobáricas ocurren porque otros elementos presentes tienen isótopos con sustancialmente la misma masa que el analito. El cuadrupolo no tiene la resolución para separar dos especies cuya masa difiera en menos de una unidad y por ello llegan juntos al detector [26].

El proceso analítico que se lleva a cabo en ICP-OES y en ICP-MS está dividido en 3 etapas:

- Operaciones previas (muestreo, acondicionamiento, disolución, separaciones, reacciones analíticas y otras)
- Medición y traducción de la señal analítica mediante el uso de instrumentos.

- Toma y tratamiento de datos (La calidad de los resultados depende de la calidad de las diferentes etapas del proceso analítico).

A continuación, se muestran los diferentes parámetros que se deben optimizar, relacionados a la validación del método, que sería la tercera etapa del proceso analítico.

- Flujo de la bomba peristáltica. Controla la velocidad y cantidad de entrada de la muestra al nebulizador para obtener una nebulización eficiente, la mejor sensibilidad posible, y resultados representativos y reproducibles.

- Flujo del nebulizador. Es el parámetro crítico para la calidad del aerosol de la muestra para que ésta se vaporice, atomice, ionice y se excite en el plasma. Se necesita argón para generar la neblina, al regular el flujo de éste se puede controlar la cantidad de muestra que llega al plasma. La prueba se lleva a cabo aspirando el estándar de 1 ppm y abriendo la ventana de "continuos", se monitorea el cambio de la señal de Mn con respecto al cambio del flujo de nebulización, el flujo óptimo es aquel que da la máxima señal que permanece constante con respecto al tiempo.

- Flujo del plasma. Este flujo de argón debe ser basto para alimentar el plasma, pueda soportar la presencia de la muestra, pueda excitarse y emitir sin apagarse.

- Flujo del gas auxiliar. Es el flujo de argón que circula alrededor del plasma con el fin de proteger al sistema de la radiación emitida por éste, enfriando la pared de la antorcha y estrechando al plasma.

- Potencia del generador de radio frecuencia. Este dispositivo es el encargado de generar el campo electromagnético que va a contener al plasma. Se

requiere encontrar la potencia en la que se disminuya el ruido de fondo y se incremente la señal espectrométrica de los analitos.

- Longitud de onda. Se utilizan las longitudes recomendadas por el equipo detectables y con el mínimo de interferencia. Dependiendo de la matriz se realiza la selección de las longitudes de onda de trabajo, buscando las que brinden señales más altas y estén libres de interferencias espectrales.

-Vista Axial del plasma. Esta configuración se utilizará en ambas técnicas (Orientación horizontal), en la cual la luz se recolecta directamente del centro del plasma, para minimizar el ruido de fondo, aumentar la sensibilidad y disminuir los límites de detección.

Posterior a la optimización se obtiene la información cuantitativa, es decir, la cantidad de un elemento que se encuentra en la muestra, se logra usando gráficos de intensidad de emisión versus concentración denominados curvas de calibración. Las soluciones con concentraciones conocidas de los elementos de interés, llamadas soluciones estándar, se introducen en el ICP y se mide la intensidad de la emisión característica para cada elemento, o analito. Estas intensidades pueden trazarse contra las concentraciones de los estándares para formar una curva de calibración para cada elemento. Cuando se mide la intensidad de emisión de un analito, la intensidad se compara con la curva de calibración de ese elemento para determinar la concentración correspondiente a esa intensidad.

2.7.- Técnica de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X

El fundamento de la fluorescencia de Rayos X radica en la existencia de un sistema atómico con distintos niveles de energía y las posibles transiciones electrónicas entre ellos. La base de la técnica analítica de la Fluorescencia de

Rayos X es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas. Dependiendo del tipo de equipo se puede trabajar con dispersión de longitud de onda, WDXRF, o con dispersión de energía, EDXRF, por su siglas en inglés

La técnica de FRX es un método de análisis químico para todo tipo de materiales, es rápido, preciso y no destructivo. Además, la preparación de la muestra es sencilla y sólo se requiere una pequeña cantidad de la misma siendo un método espectroscópico atómico que presenta muchas ventajas como método de análisis químico.

El fenómeno de Fluorescencia de Rayos X se puede describir en tres etapas: excitación, emisión y conversión de unidades [16, 35].

2.7.1.- Excitación de la muestra

Si se considera un sistema en su estado fundamental, es decir, de menor energía. Al aplicarse una energía de una magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado de mayor energía o estado excitado debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por Rayos X se le llama radiación primaria o fotones de Rayos X primarios.

2.7.2.- Etapa de emisión

Los estados excitados son inestables, y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de Rayos X secundaria llamada fluorescencia de Rayos X.

2.7.3.- Conversión de intensidades a concentración

En este paso es donde ya se obtiene la información en unidades que nosotros podemos interpretar. Hay que considerar la calibración y la corrección del efecto matriz.

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular.

Tales transiciones sirven en la determinación de la estructura electrónica de los materiales mediante la excitación por Rayos X, la cual es muy superior a la radiación ultravioleta. Esta técnica es muy utilizada en el análisis de estructuras cristalinas y muestras sólidas. En la región de los Rayos X hay suficiente energía para producir cambios en el estado electrónico, esto indica que hay transiciones entre los orbitales.

Con esta técnica se podrá identificar la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, midiendo su intensidad y de esa manera se pueden conocer los elementos que componen la muestra, y sus respectivas concentraciones.

La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas, porque en algunos casos permite hacerlos sin preparación de la muestra (equipos portátiles de FRX), el único requisito es que ésta tenga un tamaño adecuado al del porta muestras. Están excluidos el H, Li, Pm, Tc, Po, At, los gases nobles (excepto el argón) y los actínidos

del Ac al Lr (excepto Th y U), entre otros. Como complemento a las determinaciones cualitativas se dispone del programa informático IQ+ para realizar análisis semi-cuantitativos en todo tipo de muestras. Este software corrige las interferencias espectrales más habituales y los efectos matriz para parámetros fundamentales [35].

Este análisis se llevó a cabo en el Instituto de Geología de la UNAM. Usando un equipo Thermo Scientific Niton FXL, en la fig. 2.18 se muestra el equipo utilizado para el análisis.



Fig. 2.17. Equipo Thermo scientific Niton FXL.

2.8.- Técnica de Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos X es un método de alta tecnología, no destructivo, para el análisis de una amplia gama de materiales: metales, minerales, polímeros entre otros; que cumplan con la condición de tener una estructura cristalográfica definida, pues la información obtenida de la interacción entre los Rayos X y los cristales se basa en la difracción

producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado para obtener la composición mineralógica de una muestra cristalina.

La difracción de Rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de Rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas [17, 36].

2.8.1.- Método de análisis por DRX (en polvo)

La muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0.2 a 0.3 mm de diámetro. La muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de Rayos X durante la exposición. La cámara usada para contener el polvo tiene forma de disco y se usa para montar la muestra. La pared cilíndrica está cortada diametralmente por un colimador y un obturador del rayo opuesto a aquél, con dos agujeros perforados, de modo que el tubo del colimador y del obturador pasan a través de ellos. Posteriormente se mide la posición de cada línea de difracción. De los resultados es posible asociar la muestra con un tipo particular de estructura cristalina y también determinar un valor para su parámetro de red.

El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles.

Para ello es aplicable la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Ecuación 4.

en la que "d" es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción y la longitud de onda de los Rayos X incidentes. Esto permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. En la fig. 2.18 se muestra el equipo Bruker D8-Advance con espejo Göebel con cámara de alta temperatura (hasta 900°C), con un generador de rayos-x KRISTALLOFLEX K 760-80F (Potencia: 3000W, Tensión: 20-60KV y Corriente: 5-80mA) provisto de un tubo de RX con ánodo de cobre. Es así como por medio del análisis de materiales por difracción de Rayos X es posible identificar las estructuras cristalográficas presentes en las muestras, y a través de éstas, su composición química [17, 36].

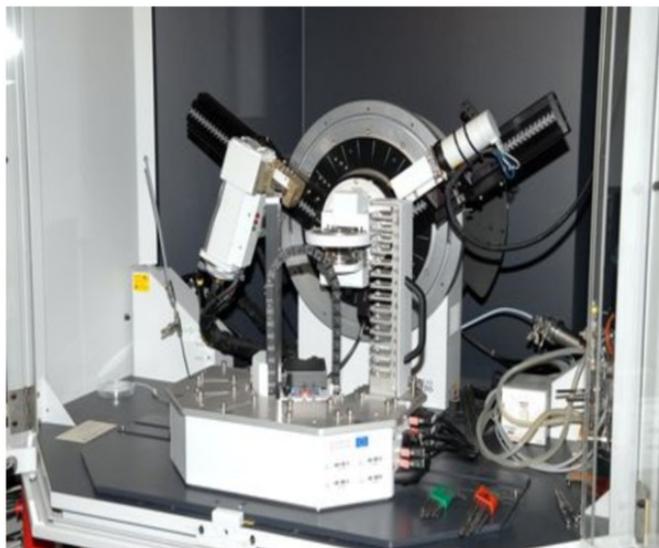


Fig. 2.18. Equipo de difracción de Rayos X.

2.9.- Horno de microondas

La digestión por medio de microondas es uno de los procedimientos más utilizados en la preparación de muestras para el análisis elemental en química analítica. El primer reporte del uso de un horno de microondas para la digestión de muestras para el análisis elemental fue en 1974. Actualmente se utiliza un sistema cerrado donde se coloca la muestra con el ácido o mezcla de varios de elección en un tubo, el cual se sella y se coloca ya en el sistema de microondas, en éste se reduce la evaporación y por tanto se requiere menos volumen de ácido que los sistemas utilizados anteriormente. De manera general un horno de microondas para la digestión de muestras consiste en un carrusel rotatorio que contiene varios vasos de digestión, y un sistema de ventilación controlado (Fig. 2.19).



Fig. 2.19. Horno de microondas TITAN MPS Perkin Elmer utilizado para las digestiones situado en la Facultad de Química edificio D [5].

Dependiendo del equipo, puede tener sistemas que monitorean y guardan los datos de temperatura y presión de los contenedores. Los vasos usualmente están fabricados de polímeros o cuarzo resistentes a altas temperaturas y a

las sustancias químicas. El material debe ser transparente a las microondas y químicamente inerte. Cada vaso tiene una válvula de liberación de presión y está puesta de tal manera que la muestra sea calentada a alta presión, permitiendo el trabajo a altas temperaturas. Es posible programar el tiempo de digestión y la potencia del horno y así permitir la reproducibilidad del procedimiento [5, 15].

El proceso es muy sencillo y consiste en calentar una pequeña proporción de la muestra junto con una adición correspondiente de ácidos, esta mezcla se encuentra en vasos cerrados que son transparentes a las microondas. Los hornos de microondas tienen programas preestablecidos en los que, dependiendo del tipo de muestra, se varían parámetros de potencia, presión, tiempo de proceso, cantidad de muestra y tipo de reactivos necesarios para su digestión.

La temperatura máxima de trabajo se encuentra entre los 180 y 220 °C, y los reactivos más utilizados en los hornos de microondas son: el ácido nítrico, ácido clorhídrico y agua oxigenada. para lograr la digestión completa de la muestra problema; posteriormente los reactivos se volatilizan, quedando así dentro del reactor para un aforo posterior de los analitos, con el objetivo de que el análisis arroje datos con mayor precisión sobre la muestra [15].

El resultado tras la digestión es una disolución acuosa ácida de la muestra, adecuada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas. Al controlar los parámetros como la temperatura y la presión, la digestión parcial o completa de la muestra es realmente rápida y eficiente.

Esta técnica se utiliza desde el medioambiente, la agricultura, la alimentación, en la industria petroquímica y geoquímica, en metales, cerámicos, plásticos, etc. [5, 15].

Para garantizar digestiones seguras, precisas y reproducibles, el Titan MPS emplea sofisticadas tecnologías de Control de Presión Directa™ (DPC)™ y Control de Temperatura Directa™ (DTC)™. Con DTC, la temperatura de la

muestra en cada recipiente es monitoreada y registrada directamente para proporcionar un excelente control de reacción y digestión. La temperatura DTC es una lectura directa de la propia temperatura de la muestra y no una interpolación o proyección de la temperatura de la muestra a partir de una medición de la temperatura de la pared del recipiente. El sistema Titan DPC mide directamente la presión de la muestra en el recipiente de referencia durante la digestión para proporcionar un perfil de cualquier reacción y permitir el control de la presión de la digestión. Ambos DPC y DTC permiten la detección de temperatura y presión durante la digestión, sin cables ni sondas para insertar y ninguna otra conexión es necesaria.

La buena digestión con microondas ayuda a evitar posibles errores en la preparación de la muestra, aumentando dramáticamente la productividad.

A continuación, se muestran los sistemas de control en cada uno de los recipientes (Fig. 2.20).

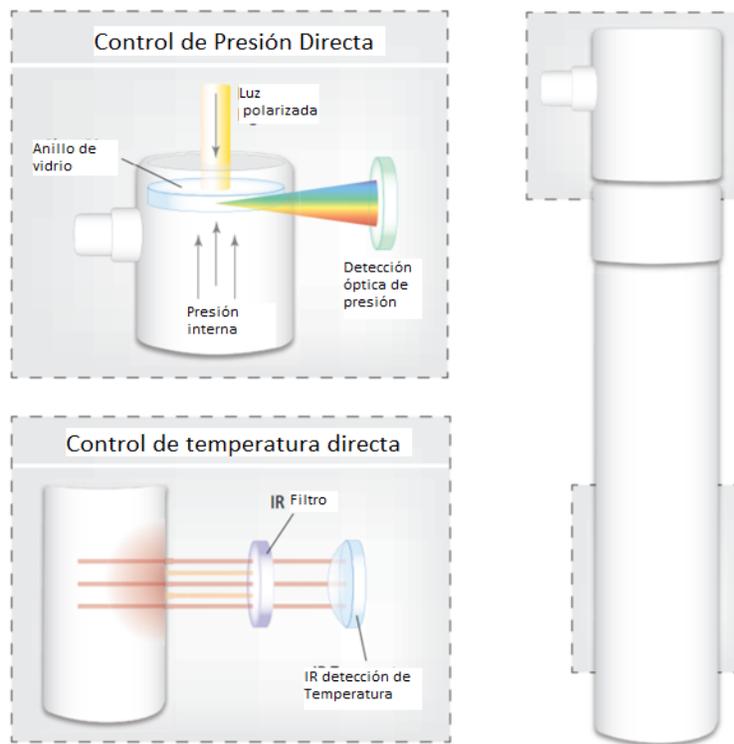


Fig. 2.20. Esquemas internos de los controles de temperatura y presión de los recipientes para la digestión de las muestras de molibdenita [5].

2.10.- Técnicas analíticas para el análisis de molibdenita y óxido de molibdeno (método tradicional)

El método tradicional más usado para el análisis y determinación de molibdeno en concentrados de molibdenita es el método espectrofotométrico, que usa pirocatequina, como agente reductor. Se realiza un enmascaramiento de interfases y es analizado por un espectrofotómetro Beckman D. U., tipo 2.400. El procedimiento se observa en el anexo 1, donde se describe claramente el proceso y reactivos utilizados para esta técnica [4].

CAPÍTULO 3. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Para el desarrollo de un método analítico se requiere establecer un conjunto de pruebas que permitan evaluar la calidad de los resultados, éste es un paso crítico, ya que con estas pruebas, se asegura la confianza de los resultados obtenidos al emplear el método.

En la validación se consideran parámetros para evaluar si el método es reproducible y confiable. Para establecer la validación de algún método se debe cumplir con las siguientes características:

3.- Validación

Es el proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método y la identificación de influencias que pueden cambiar dichas características y a qué grado. Dicho de otra manera, es la verificación de que un método es adecuado para su propósito. Los parámetros que generalmente se evalúan son: selectividad, linealidad, sensibilidad, exactitud, precisión, robustez y límite de detección. Se hace con el fin de demostrar que los datos obtenidos con las técnicas analíticas usadas son confiables. Se define como la confirmación mediante el suministro objetivo de pruebas que los requisitos se cumplen [8, 24,33].

3.1.- Selectividad

Se refiere al grado en el que un método es capaz de identificar o cuantificar el analito en presencia de interferencias que usualmente se encuentran en la matriz. La prueba de selectividad se diseña de acuerdo al método a evaluar concentrándose en las interferencias que podrían ser encontradas.

Esta prueba involucra usualmente el análisis de blancos de matriz ya que el método debe evaluarse en la presencia de otros analitos o de la matriz que

pueden ser la fuente de la interferencia al momento de analizar las muestras.

3.2.- Linealidad

Es la capacidad de un método para dar respuestas relacionadas linealmente con la concentración del analito dentro de un determinado intervalo de concentraciones. Para estimar el grado con el que los datos experimentales se ajustan a una línea recta se calcula el coeficiente de correlación (r). Un valor de 1 corresponde a un ajuste perfecto a una línea recta, un valor de cero implica que no hay correlación lineal entre las respuestas y la concentración. También puede utilizarse el coeficiente de correlación al cuadrado, mejor conocido como coeficiente de determinación (R^2), un resultado igual o por encima de 0.998 se considera un buen ajuste para la mayoría de los fines [24].

Para establecer la curva de calibración se recomienda lo siguiente:

- Utilizar al menos 6 estándares de calibración.
- Los estándares deben estar espaciados adecuadamente a lo largo del intervalo de interés.
- El intervalo debe comprender del 0-150 % o 50-150 % del valor esperado en las muestras.
- Los estándares de calibración deben ser evaluados por duplicado mínimo, y de preferencia por triplicado.

El criterio de aceptación para determinar la linealidad es el coeficiente de correlación (r). Este coeficiente indica el grado de relación entre la variable concentración (x) y la variable respuesta (y). En la práctica se busca que r sea cercano a uno, siendo los valores aceptados aquellos que sean ≥ 0.999 .

3.3.- Sensibilidad

Es el cociente entre el cambio de la respuesta y el cambio correspondiente en la concentración del analito. La sensibilidad corresponde a la pendiente en una regresión lineal de la curva de calibración.

3.4.- Exactitud

Se define como la cercanía del resultado de prueba y el valor de referencia aceptado. Para evaluar este aspecto se puede recurrir a diferentes técnicas, una de las más recomendadas es el uso de materiales de referencia certificados; los cuales son trazables a un estándar internacional con una incertidumbre conocida. Para que sea aplicable el uso de estos materiales la matriz debe ser igual a los materiales a analizar. Cuando no se encuentran materiales de referencia certificados se puede utilizar un método de adiciones y recuperación. En este caso se le adiciona al material de prueba antes del análisis una masa conocida del analito. Se analiza el material en su estado original y también adicionado, la diferencia entre los resultados como una proporción de la masa adicionada se llama recuperación. Cuando el valor de recuperación es significativamente distinto a la unidad, hay alguna interferencia o error que afecta el método [33].

3.5.- Precisión

Es la cercanía entre resultados independientes obtenidos bajo determinadas condiciones. Las medidas de precisión más comunes son la repetibilidad y reproducibilidad. La repetibilidad es la variabilidad cuando un método es llevado a cabo por un mismo analista y un mismo equipo en un periodo corto de tiempo. La reproducibilidad se mide cuando el método se ejecuta por

diferentes laboratorios. La precisión se especifica en términos de la desviación estándar (DS) o desviación estándar relativa (RSD).

3.6.- Robustez

Es la medida de la capacidad de un procedimiento analítico de no ser afectado por variaciones pequeñas de los parámetros del método. El objetivo de esta prueba es optimizar el método desarrollado y establecer las condiciones bajo las cuales se pueden obtener resultados confiables.

3.7.- Repetibilidad

Es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos cuando el método es aplicado a la misma muestra repetidas veces por un único analista. Se expresa como la desviación estándar absoluta (SD), varianza (SD^2), desviación estándar relativa (RSD) o por ciento de desviación estándar relativa (% RSD) de los resultados obtenidos. En ambas técnicas, para ICP-OES e ICP-MS, el programa de cómputo de cada equipo, arroja los resultados de la SD y % RSD de la intensidad medida, como de la concentración [8,24,33, 37].

3.8.- Límite de detección (LOD)

Es la cantidad o concentración más pequeña del analito en la muestra que puede ser confiablemente distinguida del cero. El límite de detección no necesita ser parte de la validación si en el sistema analítico no lo incluye o aproxima. El límite de detección se expresa como la concentración derivada de la medida más pequeña que puede ser detectada para un procedimiento analítico.

Se obtiene de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) como:

$$\mathbf{LOD = 3.3 SD}$$

Ecuación 5.

donde:

SD: es la desviación estándar de la concentración y **3.3** es un valor constante.

3.9.- Límite de cuantificación (LOQ)

Es la concentración mínima detectable por el método. Se obtiene también mediante múltiplos de la desviación estándar (SD) [8,24,33].

$$\mathbf{LOQ = 10SD}$$

Ecuación 6.

3.10.- Intervalo lineal

Es el intervalo de concentraciones útil para un método analítico en el que la pendiente de la recta obtenida se mantiene constante, en la que se observa una dependencia lineal de la señal analítica en función de la concentración del analito.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe detalladamente el procedimiento experimental que se siguió para el desarrollo analítico, en el siguiente diagrama (Fig. 4) se muestra cada etapa, comenzando con la preparación de las muestras. Se recibieron seis tipos de muestras en el laboratorio, por lo cual no hubo un muestreo realizado para los ejemplares chilenos. Para la molibdenita mexicana se realizó una reducción de tamaño y se envió junto con la muestra chilena y dos óxidos de molibdeno a espectroscopia de DRX y a espectroscopia de FRX. En el caso de la preparación química de las muestras, se eligió el horno de microondas para la digestión total, ya que es una matriz complicada y nos dará resultados de manera más rápida que las técnicas clásicas para su posterior análisis en ICP-OES e ICP-MS.

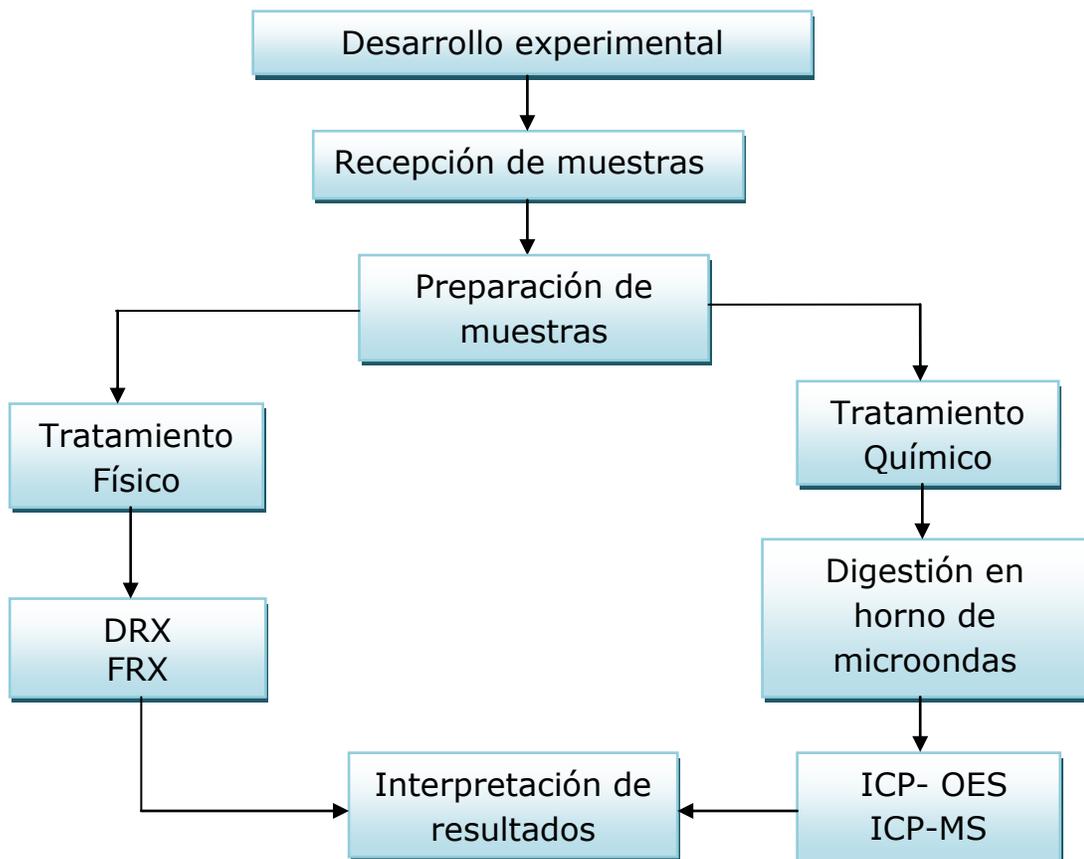


Fig. 4. Diagrama del desarrollo experimental.

A partir de los primeros resultados obtenidos en el horno se propuso una optimización de los reactivos utilizados, manejando el programa de temperatura propuesto en el manual del equipo (temperatura máxima, potencia, presión máxima, tiempo).

Posterior a la digestión de las muestras, se llevó la preparación de los estándares para las curvas de calibración, se optimizaron las condiciones instrumentales y los parámetros de operación de ambos equipos (ICP-OES y MS) para el análisis químico. Una vez que se obtuvieron los resultados de las muestras se realizó el análisis estadístico. A continuación, se describe cada etapa.

4.- Recepción de muestras

Se recibieron dos muestras de molibdenita una de procedencia chilena de la compañía Molytmet como concentrado en polvo y otra; un mineral en bruto de molibdenita procedente del Norte de Sonora, de igual manera se recibieron 4 muestras de óxido de molibdeno en polvo, procedentes de Chile. En la tabla 4.1 se muestran las identificaciones correspondientes a las muestras.

Tabla 4.1. Identificación de las muestras de trabajo.

Muestra	Identificación
Mineral bruto	Molibdenita mexicana
Molibdenita chilena	Concentrado de molibdeno LR
Óxido de molibdeno puro	OPAS1
Óxido de molibdeno puro	OPAS2
Óxido de molibdeno puro	OPAS3
Óxido de molibdeno puro	OPAS4

4.1.- Preparación de muestras (Tratamiento físico)

Para el caso del mineral en bruto (muestra mexicana) este fue reducido de tamaño usando un martillo común debido a que la muestra tiene una dureza baja ($W_i=8.16$ kWh) [40] y de allí se tomaron mecánicamente diferentes fracciones del mineral, una vez seleccionadas se procedió a su molienda en un mortero de ágata hasta lograr el tamaño de partícula óptimo que permitió la homogenización para el análisis por DRX y FRX y una mejor disolución de la muestra para la digestión en horno de microondas y su posterior análisis por ICP-OES e ICP-MS. Las muestras chilenas al venir en polvo con un tamaño adecuado ya no se sometieron a molienda.

4.2.- Espectroscopia de Difracción de Rayos X

El estudio de la caracterización se ha realizado en el departamento de Geoquímica del instituto de Geología, los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro EMPYREAN (panalytical), equipado con filtro de Ni, tubo de cobre de foco fino y un detector Pixcel 3D. Las muestras se analizaron utilizando un porta muestras sin señal de fondo (zero background holder). Las mediciones se realizaron con las siguientes condiciones y variables experimentales: en un intervalo angular de 2θ con un barrido de lectura de 10° a 70° y 2θ con un barrido de lectura de 4° a 70° respectivamente, en escaneo por pasos con un "step scan" de 0.02° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40 s por paso.

4.3.- Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X

Para el análisis por Fluorescencia de Rayos X se usó un equipo NITON modelo XL3t Ultra, que se encuentra en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología, equipado con un tubo de Rayos X con

ánodo de plata que opera entre 6-50 kV, 500 uA max y 5 W de potencia máxima.

El tiempo de análisis por muestra fue de alrededor de 50 segundos.

Los modos de operación fueron "Suelos" que permite detección de concentraciones en el orden de partes por millón y "Mina" que permite la detección de concentraciones del orden de porcentajes.

4.4.- Preparación de muestras (Tratamiento químico)

Las 6 muestras antes descritas se sometieron a una digestión total, ya que se necesitan en disolución para su posterior análisis por ICP-OES e ICP-MS, en ambas técnicas se requiere una disolución transparente libre de partículas o sedimentos, para obtener resultados confiables.

Para su análisis por fluorescencia y difracción de Rayos X no se necesitó realizar un tratamiento previo, las muestras se analizan directamente y en sólido.

4.4.1.- Reactivos y materiales utilizados para la digestión en horno de microondas

- Agua desionizada ASTM Tipo 1 (0,056 conductividad eléctrica valor máximo a 25 °C $\mu\text{S}/\text{cm}$)
- HF (48 %) marca Mallinckrodt
- HNO_3 (70 %) ultratrazas marca Karal
- Balanza Analítica marca Mettler AE 163
- Papel encerado
- Cucharilla de plástico
- Tubos de polipropileno de 50 mL
- Horno de microondas TITAN MPS, Perkin Elmer.

4.4.2.- Digestión por horno de microondas

El equipo que se utilizó cuenta con un carrusel para 8 muestras, con 8 reactores con válvulas de presión, donde serán colocados los reactivos con las muestras y los blancos para su posterior digestión.

El método propuesto por el manual "Cuaderno de aplicaciones para horno de microondas" [5]. que viene integrado en el equipo TITAN MPS se presenta en la Tabla 4.2.

Tabla. 4.2. Programa de digestión propuesto por el "Cuaderno de aplicaciones para horno de microondas" [5].

Número	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Tiempo de la rampa (min)	Tiempo (min)	Potencia (%)
1	200	70	5	10	80
2	220	80	5	30	90
3	50	80	1	10	0

La relación de reactivos propuestos por el manual es la siguiente:

- Agua desionizada: 5.0 mL
- HF (48 %): 5.0 mL
- HNO₃ (70 %): 3.0 mL

Se pesan aproximadamente 0.1 g de muestra y se agregan a los reactores los reactivos antes mencionados, para posteriormente realizar la digestión en el horno de microondas sometiéndose a las condiciones del programa de temperatura (Tabla 4.2). Después de la primera prueba se observó que las muestras no se digerían al 100 %, quedaba una cantidad del sólido sin digerir.

Se optó por optimizar la cantidad de reactivos, repitiendo varias veces las pruebas con el mismo programa de digestión, pero con diferentes volúmenes de reactivos, hasta que se alcanzó una digestión total.

El procedimiento final fue:

Pesar aproximadamente 0.1 g de la muestra en papel encerado como soporte en la balanza analítica para vaciarlo posteriormente al recipiente de digestión Fig. 4, (previamente se realizó una limpieza química que consiste en someterlos a un programa de presión y temperatura predeterminado en el equipo, usando 10 mL de HNO₃ al 15 % durante 1 hora para evitar que las muestras se contaminen). El papel ayuda a que la muestra no se pegue en las paredes de los recipientes y esto ocasione una reacción parcial de la muestra. En la tabla 4.3 se muestran los pesos de las muestras utilizados en la última digestión realizada.

Tabla 4.3. Pesos correspondientes a las muestras para digestión por horno de microondas.

Identificación	Muestra	Peso (g)
Molibdenita mexicana	Mineral bruto	0.1058
Concentrado de molibdeno LR	Molibdenita chilena	0.1115
OPAS1	Óxido de molibdeno puro	0.1185
OPAS2	Oxido de molibdeno puro	0.1048
OPAS3	Oxido de molibdeno puro	0.1060
OPAS4	Oxido de molibdeno puro	0.1082

Se añadieron lentamente los siguientes reactivos ultra puros al reactor con la muestra:

- HF: 3.0 mL
- HNO₃: 5.0 mL

En el caso del blanco de digestión, se adicionaron la cantidad de reactivos al reactor (HF 3.0 mL + HNO₃ 5.0 mL), se sellaron los envases con la tapa y sello metálico, se aseguraron en el carrusel del horno de microondas y se inició el programa de digestión.



Fig. 4.1. Reactores para horno de microondas.

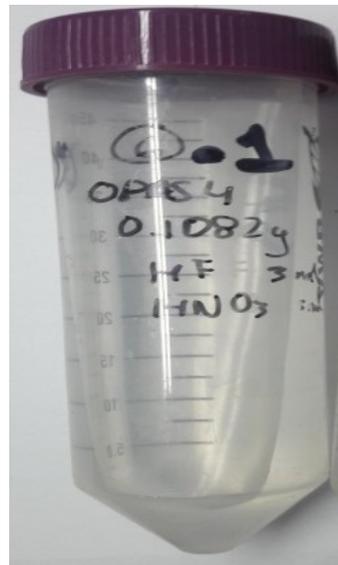


Fig. 4.2. Muestra de Opas4 digerida.

Al terminar el programa se dejaron enfriar los reactores en la campaña de extracción, se vaciaron las muestras a los tubos de polipropileno etiquetados, enjuagando 3 veces la tapa y cuerpo del reactor con agua desionizada y se aforaron a 50 mL con agua desionizada, el resultado tras la digestión fue una disolución acuosa ácida de la muestra, transparente y sin residuos (Figura 4.2), adecuada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas.

4.5.- Análisis por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo ICP-OES Perkin Elmer Optima 4300 DV, el equipo cuenta con un software de operación. Posee dos detectores de estado sólido tipo SCD uno para la región visible y otro para la región ultravioleta.

Antes de realizar las pruebas de optimización y en análisis de las muestras digeridas se realiza la verificación del equipo que incluye su limpieza, conexión a la corriente eléctrica, que los gases están abiertos y que en los manómetros se encuentre la presión requerida: Argón alta pureza certificado grado 4.8 Marca INFRA (80-120 psi), nitrógeno ultra alta pureza marca INFRA (30-120 psi) y aire (limpio y seco) (80-120 psi).

Se encendió el recirculador, el extractor y el equipo; posteriormente se abrió el programa en la computadora y se esperó a que el detector del equipo tipo SCD se estabilizará a una temperatura de -40 °C.

Se realizó el montaje del sistema de inyección de la muestra y se procedió a una inspección visual de las conexiones accionando en la ventana del equipo la bomba a 8 rpm haciendo fluir agua desionizada en el sistema (se revisó la integridad y dirección de las mangueras de la bomba peristáltica, capilares para muestras y desechos, éstas no deben presentar fugas) así como el nebulizador, cámara ciclónica, inyector de alúmina, antorcha, bonete. Se reemplazarán o limpiarán las piezas en caso de ser necesario para evitar la contaminación de las muestras y asegurar la calidad del análisis. Para la nebulización, debido a que se utilizó HF se usó una cámara tipo Scott, la cual está construida de un polímero resistente al ácido HF.

- Se coloca en la ventana de muestras la información de éstas como su nombre, peso y volumen.
 - Se asigna el orden de lectura del blanco, estándares y muestras problema.
- Al terminar el método se guarda y se prosigue a utilizar.

Para el caso del molibdeno como es nuestro elemento mayoritario, se seleccionaron las líneas de emisión de 202.031 nm, 203.845 nm, 204.597 nm y 281.616 nm disponibles en el equipo, como se observa en la figura 4.5.

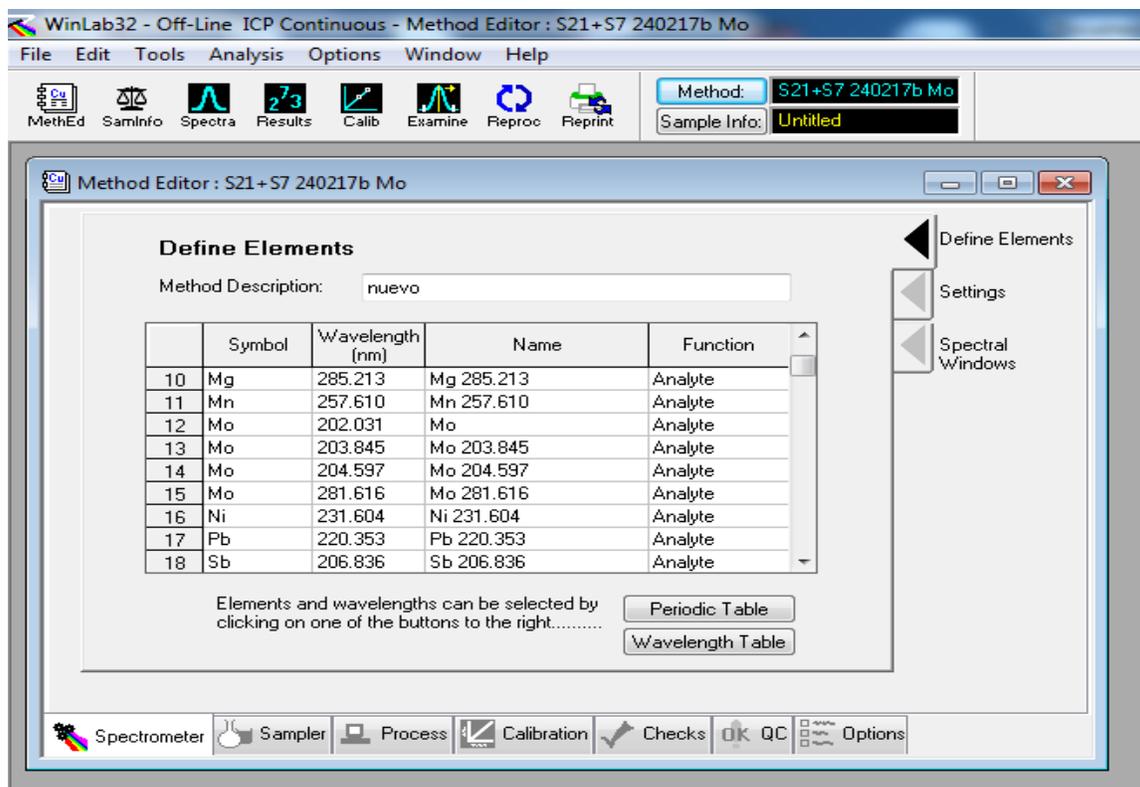


Fig. 4.5. Longitudes de onda seleccionadas para el análisis de Mo en ICP-OES.

- En la sección de calibración se definen las características de los estándares, concentraciones y unidades, así como, la ecuación de calibración) (Ver Fig. 4.6). A continuación, se muestra la figura correspondiente al programa, con los datos de las curvas de calibración del equipo ICP-OES:

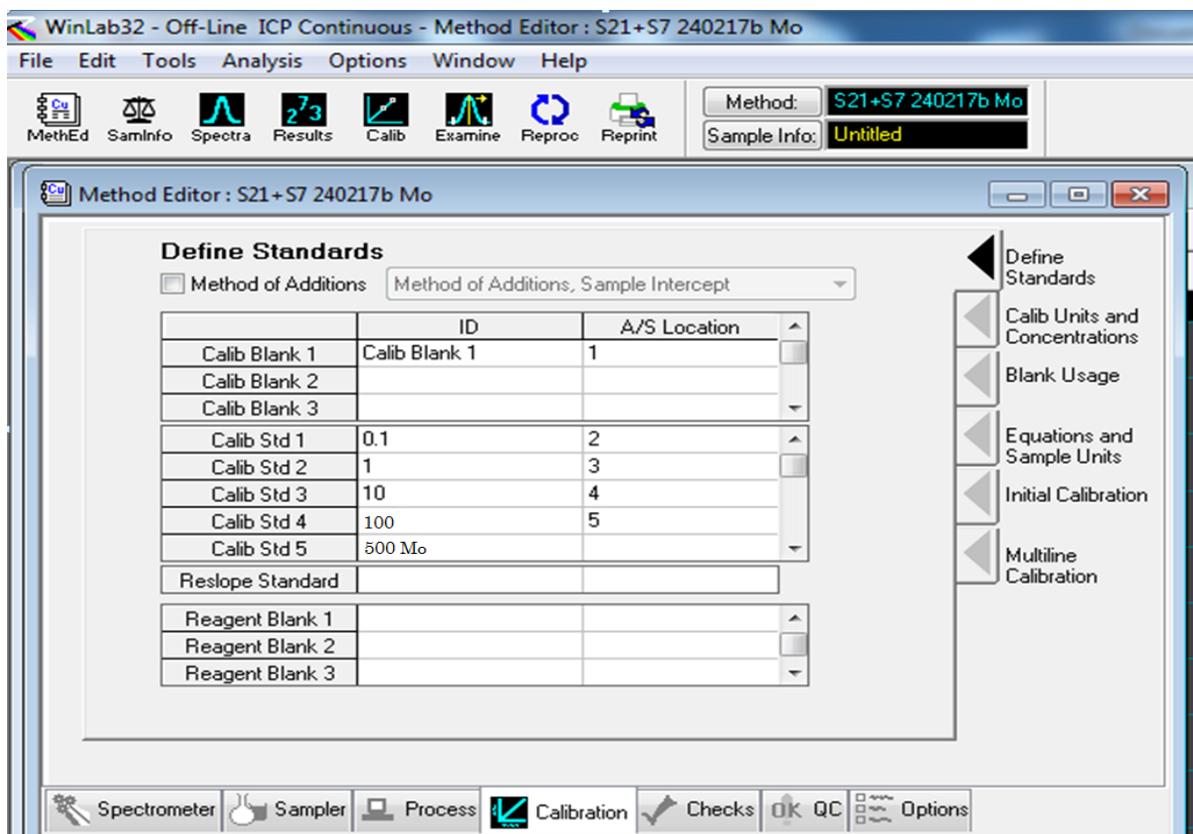


Fig. 4.6. Identificación de estándares para la calibración.

4.5.2.- Preparación de estándares de calibración para ICP-OES

El procedimiento analítico utilizado en este análisis cuantitativo implica la construcción de una "curva de calibración" que es la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito. La calibración incluye la selección de un modelo para estimar los parámetros que permitan determinar la linealidad de esa curva y en consecuencia, la capacidad de un método analítico para obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de un compuesto en una muestra, dentro de un determinado intervalo de trabajo.

Para construir una curva de calibración, se graficó la señal obtenida en función de la concentración del elemento de trabajo. De esta relación se determinó la sensibilidad de la técnica y su límite de detección del (LOD).

Los estándares que se mencionan a continuación, se emplearon para generar las curvas de calibración pertinentes debido a que se requieren identificar todos los elementos posibles en las muestras de molibdenita.

Para la preparación de los estándares se utilizó el siguiente material y reactivos:

- Agua desionizada ASTM Tipo 1 (0,056 Conductividad eléctrica valor máximo a 25 °C $\mu\text{S}/\text{cm}$).

- Estándares multielementales:

a. Estándar 7A. Quality Control Standard 7A, 1000 mg/L K, 500 mg/L Si, 100 mg/L Al, B, Ba, Na, 50 mg/L Ag, marca Perkin Elmer (Fig. 4.6).

b. Estándar 21. Quality Control Standard 21, que contiene: 100 mg/L de As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn de la marca Perkin Elmer (Fig. 4.6).

c. Estándar de molibdeno de 995 mg/L de la marca VG Elemental (Fig. 4.6).

- Matraces volumétricos de 25, 50 y 100 mL marca Pyrex

- Micropipetas de volumen fijo de 50, 100, 500 y 1000 μL marca EPPENDORF.



Fig. 4.7. Estándares utilizados para las curvas de calibración.

La curva de calibración necesaria para el análisis cuantitativo como ya se mencionó anteriormente, se realizó con las concentraciones de los estándares indicadas en la tabla 4.4.

Tabla. 4.4. Concentraciones de estándares empleados para el análisis cuantitativo por ICP-OES.

Estándar	Concentración (ppm)
Bco	0
Std 1 (K, Si, Al, B, Ba, Na, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Mo)	0.1
Std 2 (K, Si, Al, B, Ba, Na, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Mo)	1
Std 3 (K, Si, Al, B, Ba, Na, As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Mo)	10
Std 4 Mo	500

Para preparar los estándares, primero se realizó el cálculo correspondiente para conocer la alícuota de los estándares patrón o madre que se deberá agregar a cada caso, con la siguiente fórmula:

$$C1 V1 = C2 V2 \quad \text{Ecuación 7.}$$

En donde:

C1 = Concentración del estándar de calibración

V1 = Volumen requerido del estándar de calibración

C2 = Concentración de la disolución que se desea obtener

V2 = Volumen de aforo

Por ejemplo, para el Std de 1 ppm:

$$C1 = 1000 \text{ ppm} \quad C2 = 1 \text{ ppm} \quad V2 = 100 \text{ mL}$$

$$V1 = \frac{(1 \text{ ppm}) * (100 \text{ mL})}{(1000 \text{ ppm})} = 0.1 \text{ mL} \left(\frac{1000 \mu\text{L}}{1 \text{ mL}} \right) = 100 \mu\text{L}$$

Para el estándar de 1 ppm se adicionan 100 μL de los estándares (S21 y 7A) a un matraz volumétrico de 100 mL y se afora. Así se realizó para cada uno de los estándares antes mencionados (ver tabla 4).

4.5.3.- Optimización del equipo ICP-OES

Terminando la introducción de los parámetros, los datos de las muestras y de los estándares, se prosiguió a encender el plasma, dejando que se estabilizará durante 10 minutos y pasando como muestra agua desionizada. Se generó un archivo de resultados en la ventana de análisis en "Documento de información de muestra".

Durante la optimización de la visión, el espejo que toma la luz del plasma y la direcciona al sistema monocromador, se gira con el fin de hacer un barrido axial o radial en el plasma, para encontrar la zona donde se detecte la mayor señal con el menor ruido posible. Esto se realiza con la lectura de una disolución de Mn de 1 ppm a una longitud de onda 257.610 nm. Se utiliza Mn ya que presenta propiedades de la tabla periódica intermedias, de este modo, la optimización actúa tanto para elementos de fácil excitación como para los que requieren altas energías de ionización.

Para este procedimiento se abre la ventana de control del espectrómetro, se selecciona el botón de "Align View" y se hace el ajuste automático por el equipo de la alineación de la antorcha con la óptica, la posición encontrada

fue (0.0, 15.0), con el cual se garantiza la mayor intensidad de señal, mínimas interferencias y una adecuada cuantificación de los analitos.

Las mejores condiciones que se obtuvieron al realizar la alineación se muestran resumidas en la siguiente tabla (4.5).

Tabla 4.5. Resultados de la alineación de la antorcha con la óptica del ICP-OES.

Posición de cassette	Elemento	Longitud de onda (nm)	Señal (cps)
- 3	Manganeso	257.610	300000

La optimización de los parámetros que se mencionan a continuación, son primordiales para el análisis de las muestras y así obtener resultados confiables:

Las condiciones instrumentales optimizadas se presentan en la Tabla 4.6 siendo las mismas para todos los ensayos y para todos los analitos.

Tabla. 4.6. Condiciones optimizadas para el plasma.

Vista del Plasma	Axial
Flujo de Ar para el Plasma	15 L/min
Flujo de Ar Auxiliar	0.2 L/min
Flujo de Ar del Nebulizador	0.58 L/min
Potencia de RF	1300 watts
Flujo de la bomba peristáltica	2 mL/min
Visión de lectura	Axial
Tiempo de lectura	1-5 segundos

4.5.4.- Lectura de muestras en ICP-OES

Después de la alineación y optimización del equipo se prosiguió a realizar el análisis químico de las muestras previamente digeridas. Se abrió la ventana del programa "Analysis" y se realizó la medición del blanco (agua desionizada) y de los estándares de trabajo (0.1, 1, 10 y 500 ppm) para obtener la curva de calibración. En la pestaña de resultados se abrió la ventana "Calib" y se observaron las curvas de calibración por elemento y su respectivo coeficiente de correlación r que indica la estimación experimental. Si este parámetro era >0.998 se proseguía con el análisis de las muestras.

Por último, como control de calidad del proceso de análisis se realizó la lectura del blanco y del estándar intermedio de 10 ppm como muestras (para corroborar que la concentración sea la correcta), posteriormente se leyeron las muestras de concentrado de molibdeno, la molibdenita mexicana, los óxidos de molibdeno y los blancos de digestión, entre cada una de las lecturas de las muestras se pasó agua desionizada como enjuague.

Terminando el análisis de las muestras se hizo pasar primero agua desionizada y aire para limpiar y secar el sistema de introducción de muestras del ICP-OES.

Se apagó el plasma y se prosiguió con la revisión de los resultados, para corroborar que éstos sean certeros y confiables, se realizó la examinación de los espectros con el objetivo de verificar la existencia de alguna interferencia espectral y realizar el ajuste de los picos de emisión, para finalmente guardar el archivo reprocesado.

4.6.- Espectrometría de Masas con plasma ICP-MS

Se empleó un espectrómetro de masas ICP-MS del Laboratorio de Investigación y Servicios en Toxicología (LISTO) del Centro de Investigación y Estudios Avanzados, unidad Zacatenco, del Instituto Politécnico Nacional.

El equipo es de la marca PerkinElmer modelo NexION 300D con el software Syngistix™ versión 2.1 for ICP-MS, que cuenta con una celda universal que permite trabajar en modo de colisión KED y modo de reacción DRC.

En el siguiente esquema se muestran los pasos para encender el equipo (Fig. 4.8):

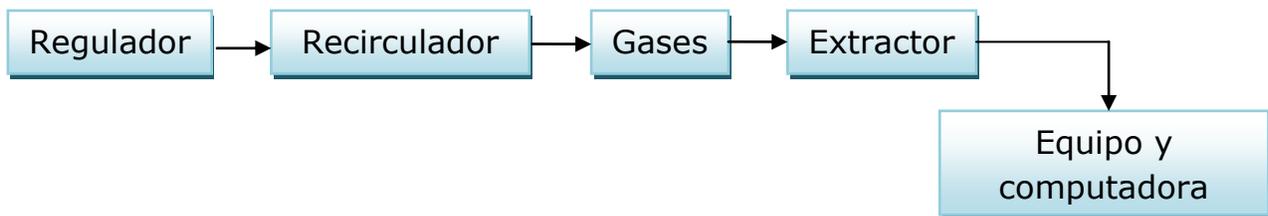


Fig. 4.8. Encendido del equipo ICP-MS.

Para trabajar con este equipo se prende el regulador y el recirculador (se revisó que tuviera agua y aditivo etilenglicol) el control de temperatura funciona a 15 °C.

Se abren los tanques: argón de ultra alta pureza (5.0) 99.999 %, tipo de válvula CGA 580.

La presión de entrada del argón es de 2500 libras y la presión de salida de 100 libras, el tanque contiene 9000 litros y utiliza 17 L/min.

Se encendieron los sistemas de control de extracción de gases, el sistema electrónico del ICP-MS y el sistema de generación de radiofrecuencia (RFG).

Se enciende la computadora, se abre el software Syngistix™ versión 2.1, en la ventana de control se selecciona "cone access" para abrir la tapa del equipo. Con la herramienta que viene integrada en el equipo se quitaron los conos para realizar su limpieza (cono muestreador, cono separador, híper cono), con un algodón húmedo con agua tridestilada.

Se colocó la antorcha que viene integrada con el inyector, la cámara ciclónica y el nebulizador Meinhard, se colocaron las mangueras de entrada de muestra - salida de residuos de 0.38 de diámetro y se accionó la bomba

peristáltica en modo “fast”, se utilizó agua desionizada para observar que no hubiera fugas y que estuviera entrando la muestra de manera correcta. Se encendió el sistema de vacío y una vez alcanzado el vacío requerido (5×10^{-5} Torr), se encendió el plasma y se observó que la muestra fluyera correctamente por las mangueras y la neblina en la cámara ciclónica fuera homogénea.

4.6.1.- Optimización del equipo ICP-MS

Para asegurar la calidad de los datos obtenidos en el análisis por ICP-MS se verificó diariamente la optimización del equipo, e inclusive después de cada lavado de las piezas. Cuando los parámetros indicados por el equipo no se alcanzaron, se llevó a cabo una serie de instrucciones hasta lograr la optimización.

La optimización del equipo se llevó a cabo en el icono de SmartTune (Syngistix) aspirando una disolución estándar llamada disolución SETUP, Marca Perkin Elmer con el plasma encendido, en la tabla 4.7 se indica los elementos que contiene y su concentración.

Tabla 4.7. Elementos contenidos en la solución Set up

Disolución	Elementos	Concentración
Daily Performance	Mg, Cu, Rh, Cd, In, Ba, Pb, Ce,	10 ppb
Check	U	

Se realizó la prueba de desempeño conocida como “STD performance check” para realizar la verificación de la sensibilidad del equipo, para ello se utilizaron tres elementos con masas distintas en el intervalo de resolución de masas que maneja el equipo, una baja (^9Be), una media (^{115}In) y una alta (^{238}U). También se determinó el ruido de fondo con la masa 223 y la

aparición de óxidos y iones doblemente cargados, los cuales fueron medidos con respecto a un elemento de referencia (Ce), se verificó también la repetibilidad es usando el % RSD de los elementos en las masas mencionadas. En la Tabla 4. 8 se muestran los valores obtenidos y los valores de referencia.

Tabla 4.8. Valores de optimización obtenidos en ICP-MS.

Analito	Criterio esperado	Criterio obtenido
⁹Be	>3000	6336.56
¹¹⁵In	>40000	63893.25
²³⁰U	>30000	48324.76
Ruido de fondo	≤1	0.18
¹⁵⁶CeO 156/Ce 140	≤0.025	0.016
⁷⁰Ce++/Ce	≤0.03	0.018
RSD ⁹Be	<0.03	0.0094
RSD ¹¹⁵In	<0.03	0.0080
RSD ²³⁸ U	<0.03	0.0143

Esta prueba también indica si el flujo de nebulización es adecuado midiendo la cantidad de óxidos, en caso de que los criterios estén fuera de los rangos establecidos se repite la prueba, modificando las condiciones de operación, como lo es la alineación de la antorcha, posición y flujo de nebulización, ajuste de tiempos, entre otras.

Los parámetros que se optimizaron son los siguientes:

- Alineación de la antorcha: con una intensidad de 40000 cuentas, se ajustaron las posiciones x, y. Se realizó con el objetivo de situar la zona del plasma donde se produce la mayor cantidad de iones que entrarán al cono muestreador.

- Neb position (Disolución Set Up): se utilizó para ajustar el inyector dentro de la cámara nebulizador hasta obtener la máxima intensidad del In (40,000 cuentas). Abrir el método precargado en la pestaña de "Method", "Neb position" y ver en "Real time".

- Flujo del gas del nebulizador STD/KED [NEB] dentro del rango (0.75 - 0.81). Se ajustó el flujo óptimo del gas nebulizador para evitar la formación de óxidos especies moleculares y iones con dobles cargas.

- QID STD/DRC: se utilizó para ajustar el sistema de escaneo de lentes para obtener la máxima eficiencia al medir los isótopos de interés. El QID compensa los efectos de supresión matricial y carga de espacio en la óptica iónica, lo que permite que el software logre una sensibilidad óptima para cada isótopo.

En la tabla 4.9 se muestran las condiciones de operación optimizadas del procedimiento de análisis de las muestras.

Tabla 4.9. Condiciones de operación optimizadas del equipo ICP-MS NexION 300 D.

Parámetro	Valor
Flujo del nebulizador	0.8 L/min
Flujo de gas auxiliar	1.20 L/min
Flujo de gas para el plasma	18.00 L/min
Voltaje del cuadrupolo deflector	-8.00
RF para generar plasma	1600.00 W
Voltaje de modo análogo del detector	-2190.00
Voltaje de modo pulso del detector	1250.00

4.6.2.- Desarrollo del método en el software Syngistix para ICP-MS

Al terminar la optimización del equipo se procedió a realizar el análisis químico de las muestras en ICP-MS. Se creó un método cuantitativo-semicuantitativo para indicar las condiciones para realizar las mediciones de las muestras, que incluyen los analitos, el blanco, la curva de calibración, los métodos de corrección de interferencias y otras características del equipo.

Se prepararon los estándares para curva de calibración (ver sección 4.5.3). Para la creación del nuevo método (análisis cuantitativo) se seleccionó en el programa la ventana de "Method" y se indicó de forma manual los elementos y sus masas de interés, el tiempo de adquisición, el número de lecturas y réplicas. También se introdujo el blanco y se definieron los estándares de la curva de calibración, así como su concentración.

4.6.3.- Preparación de estándares de calibración para ICP-MS

Se usaron los siguientes estándares multielementales, todos ellos de la marca Perkin Elmer:

- Estándar elemental 1: matriz acuosa al 5% HNO₃, que contiene 10mg/L de Hg.
- Estándar multielemental 2: matriz acuosa al 5 % HNO₃, que contiene 10 mg/L de Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U y Zn.
- Estándar multi elemental 3: matriz acuosa al 10 % HCl y 1 % HNO₃, que contiene 10 mg/L de Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn y Te.
- Estándar multi elemental 4: matriz H₂O/trHF/tr HNO₃, que contiene 10 mg/L de B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W y Zr.
- Disolución "Daily"

Se preparó una curva de calibración en ppb con los estándares previamente mencionados. En la tabla 4.10 se mencionan los niveles de concentración utilizados aforados con agua desionizada en matraces de 10, 25, 50 y 100 mL.

Tabla. 4.10. Niveles de concentración de los estándares empleados para el análisis cuantitativo por ICP-MS.

Estándar	Concentración (ppb)
Bco	0
Std 1	1
Std 2	5
Std 3	10
Std 4	500

Para preparar los estándares, se realizó el cálculo correspondiente para conocer la alícuota de los estándares patrón o madre que se deberá agregar a cada caso, con la fórmula:

$$C1 V1 = C2 V2$$

Ecuación 8.

4.6.4.- Lectura de muestras en ICP-MS

Posterior a la optimización del equipo, la prueba y la creación de nuevo método se realizó el análisis químico de las muestras previamente digeridas. Se abrió la ventana del programa "Analysis" y se realizó la calibración del blanco (agua desionizada) y la medición de los estándares (1, 5, 10 y 50 ppb) para obtener las correspondientes curvas de calibración. En la pestaña de resultados se abrió la ventana "Calib" y se observaron las curvas

obtenidas por elemento y su respectivo coeficiente de determinación r^2 , si los valores de este parámetro resultaban ser mayores que 0.998, se proseguía con el análisis de las muestras diluidas en una relación 1:3, para evitar las interferencias de matriz (Fig. 4.9).

Cada 10 muestras, se analizó un estándar de control para validar la adquisición de datos, la estabilidad de la señal analítica y el estado del equipo. El estándar ocupado para este fin es uno de concentración equivalente a 5 ppb.

Al terminar el análisis de las muestras, se hizo pasar primero agua desionizada y luego aire para limpiar y secar el sistema de introducción de muestras del ICP-MS.

Se apagó el plasma y se prosiguió con la revisión de los resultados, para corroborar que éstos sean certeros y confiables.

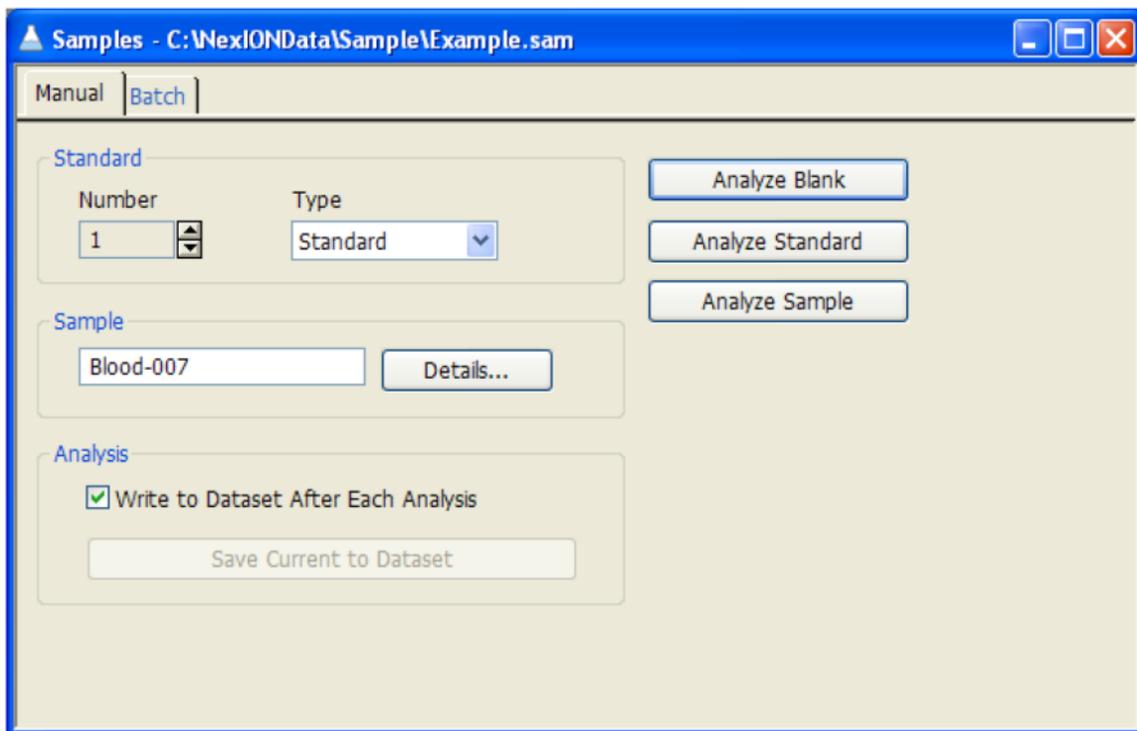


Fig. 4.9. Ventana de análisis del ICP-MS.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.- Espectroscopia de Difracción de Rayos X

El estudio de la fase estructural de las muestras se realizó mediante la técnica de DRX. Estos resultados nos sirvieron para conocer la estructura y el análisis semicuantitativo en % de las fases presentes en las muestras encontrándose molibdeno, calcio, azufre y silicio.

La identificación es clara y directa para la mayoría de los máximos de difracción presentes en los difractogramas, ya que se observan unos pocos picos, de alta intensidad fáciles de identificar.

En las tablas 5.0 y 5.1 se presentan los resultados de los análisis de los difractogramas para las muestras estudiadas, en donde se señalan los sistemas cristalinos encontrados en cada una de ellas. Se observa la identificación de las fases y el análisis semicuantitativo de las especies que contienen tanto las molibdenitas (mexicana y chilena) como las de los óxidos de molibdeno (OPAS1 y OPAS2).

En la tabla 5.11 se observa que la molibdenita chilena presenta las fases: molibdenita 2H (80.2 %), molibdenita 3R (18.4 %) y cuarzo (1.4 %); la molibdenita mexicana presenta las fases: molibdenita 2H (39 %), molibdenita 3R (59 %), cuarzo (1.3) y powellita (1 %) (compuesto formado por calcio).

Las denominaciones molibdenita 2H (politipo común) y 3R (politipo raro), indican que presentan diferentes arreglos tridimensionales, donde el arreglo laminar de composición MoS_2 es de simetría hexagonal para el politipo 2H repitiéndose la disposición cada 2 láminas, mientras que el politipo 3R de simetría romboédrica, se repite cada tres láminas, se observa que ambas

muestras de molibdenitas, muestran estos tipos de politipos en diferentes proporciones

A su vez el análisis proporcionó resultados semicuantitativos presentados en valores de %, los cuales indican que hay una diferente proporción en los politipos entre ambas molibdenitas, la presencia de cuarzo disperso en ambas muestras, y powellita en la muestra mexicana.

Tabla. 5.0. Fases identificadas por medio de DRX para la molibdenitas mexicana y chilena.

Nombre de la muestra	Fases identificadas	Semi Quant. (RIR)
Molibdenita chilena LR	molibdenita 2H: MoS ₂	80.2
	molibdenita 3R: MoS ₂	18.4
	cuarzo: SiO ₂	1.4
Molibdenita mexicana	molibdenita 2H: MoS ₂	39
	molibdenita 3R: MoS ₂	59
	cuarzo: SiO ₂	1.3
	powellita: CaMoO ₄	<1

En la tabla 5.1 se puede observar los resultados de los análisis de dos óxidos de molibdeno llamados en este caso OPAS1 y OPAS2. Los resultados semicuantitativos son similares entre las dos muestras, tal como se esperaba dado que son de la misma fuente o del mismo origen mostrando aún trazas de MoS₂. Tienen presentes dos fases, una como óxido: molibdenita y otra como hidróxido, la sidwillita con un contenido de molibdeno de 66.65 % y 53.31 %, respectivamente.

Tabla. 5.1. Fases cristalinas identificadas por medio de DRX para dos muestras de óxido de molibdeno (OPAS1 y OPAS2).

Nombre de la muestra	Fases identificadas	Semi Quant. (RIR)
OPAS1	molibdita : MoO ₃	80
	sidwillita: MoO ₃ (H ₂ O) ₂	17
	molibdenita: MoS ₂	3
OPAS2	molibdita : MoO ₃	82
	sidwillita: MoO ₃ (H ₂ O) ₂	18
	molibdenita: MoS ₂	<1

Las figuras 5.0, 5.1, 5.2 y 5.3, muestran los difractogramas de las muestras molibdenita mexicana, molibdenita chilena LR, óxidos de molibdeno OPAS1 y OPAS2, respectivamente. En todas ellas se encontraron picos intensos de diversos minerales.

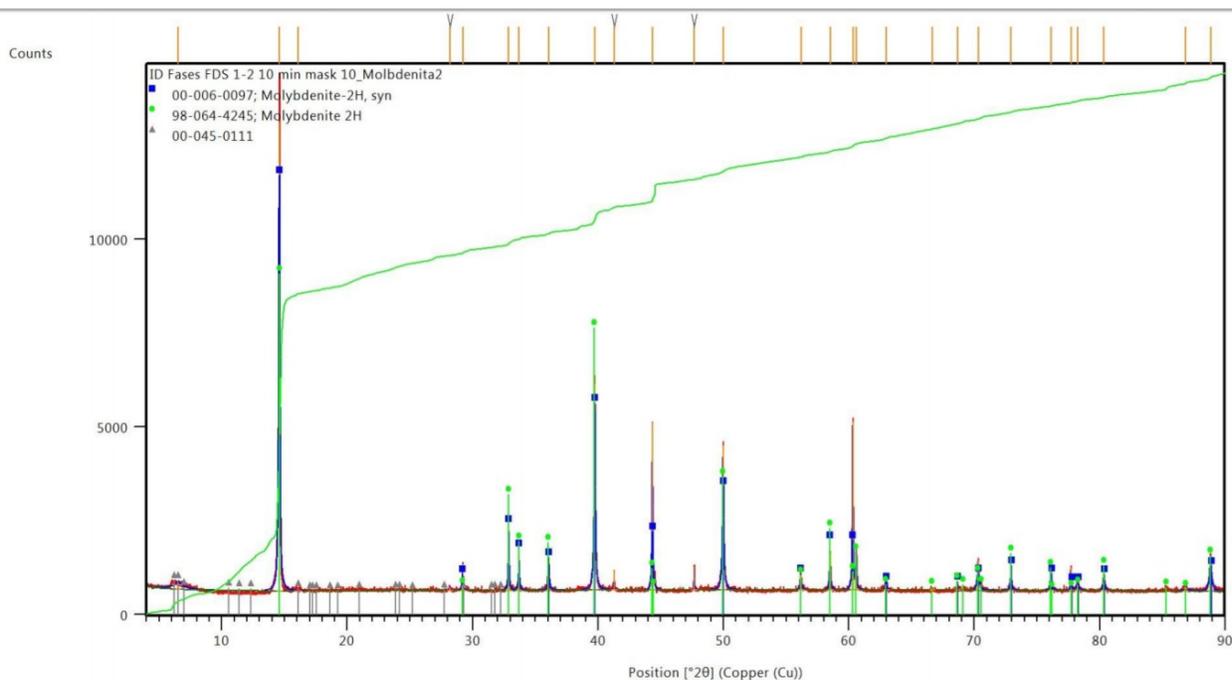


Fig. 5.0. Difractograma de la muestra mexicana.

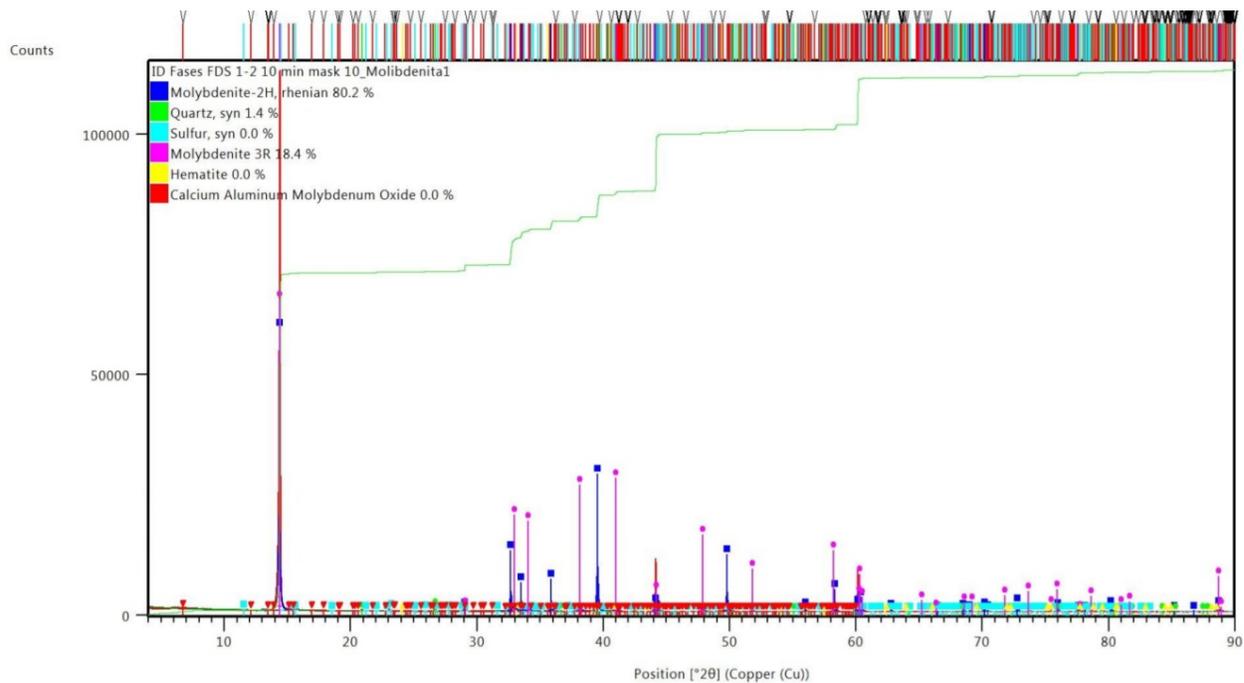


Fig. 5.1. Difractograma de la muestra chilena.

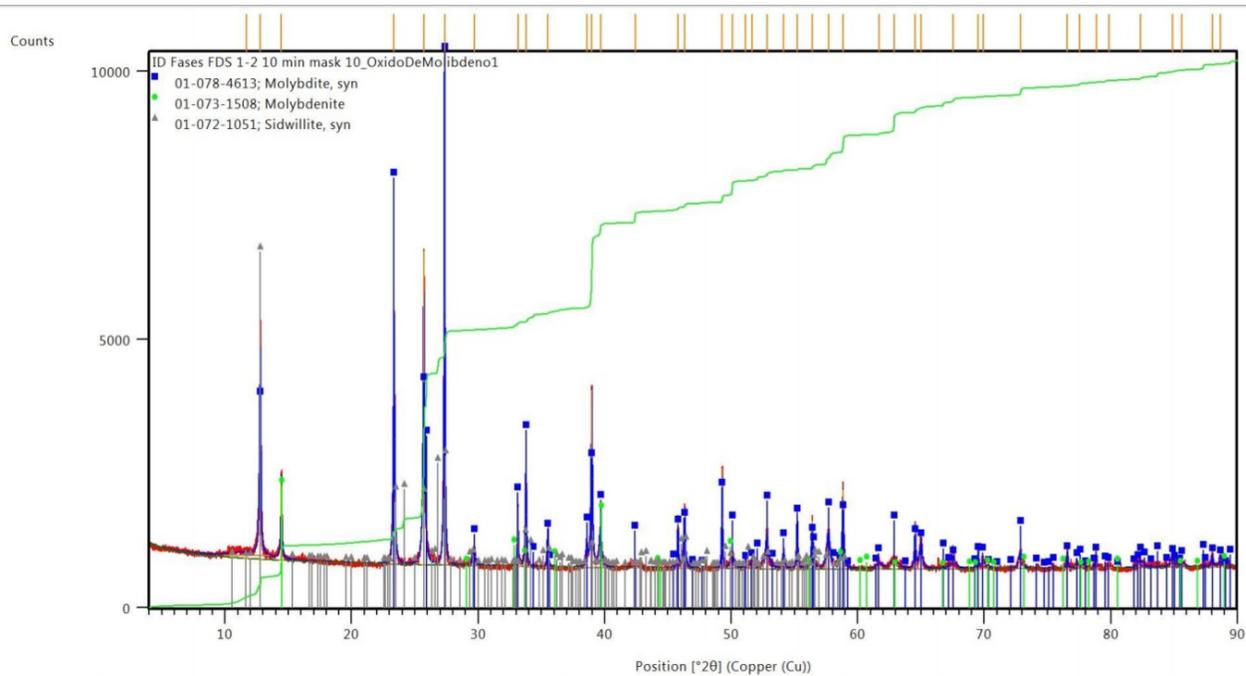


Fig. 5.2. Difractograma de la muestra de óxido de molibdeno, OPAS1.

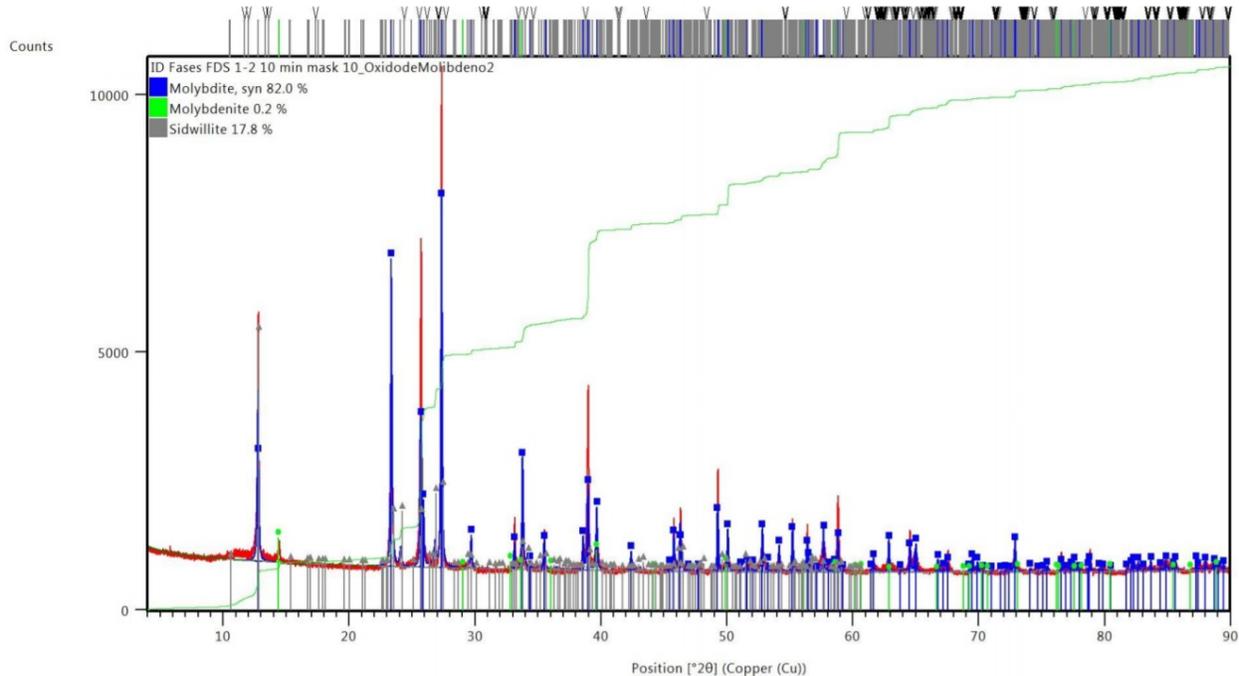


Fig. 5.3. Difractograma de la muestra de óxido de molibdeno, OPAS2.

5.1.- Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X

Posteriormente se procedió a llevar las muestras al Instituto de Geología de la UNAM para su análisis por Fluorescencia de Rayos X reportando los datos contenidos en la tabla 5.2 con su respectivo gráfico, (Fig. 5.4).

Tabla. 5.2. Concentraciones elementales determinadas mediante FRX para las muestras de estudio.

Muestra	Zn%	Cr%	Ca%	K%	Sb%	Cd%	Ag%
OPAS1	<LOD	0.0040	0.0287	0.0128	1.2687	0.4947	0.2575
OPAS2	0.0161	0.0043	0.0288	0.0221	1.1464	0.4442	0.2295
OPAS3	0.0114	0.0033	0.0273	0.0186	1.3505	0.5225	0.2749
OPAS4	0.0142	0.0032	0.0326	0.0150	1.2751	0.4955	0.2669
Concentrado de molibdeno LR	0.0287	0.0050	0.0387	0.1036	1.0391	0.0333	0.0117
Molibdenita mexicana	0.0109	0.0072	0.1290	0.1089	0.0333	0.0316	0.0141

Con los resultados de Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X se corroboran los elementos traza para todas las muestras (molibdenita mexicana, concentrado de molibdeno LR, OPAS1, OPAS2, OPAS3 y OPAS4) que son: Zn, Cr, Ca, K, Sb y Ag, mientras que los elementos como Sr, Ni, Co y Mn no se encuentran en las muestras.

En el caso del elemento Sb, el % es similar para las muestras chilenas (rango de 1.04 a 1.6%), pero en la muestra mexicana el contenido en % es mucho menor (0.0333).

Los elementos que se encuentran en las molibdenitas en mayor proporción que en los óxidos de molibdeno, son: Cr, y K. De forma inversa se encuentran en mayor proporción en los óxidos de molibdeno elementos como Cd y Ag.

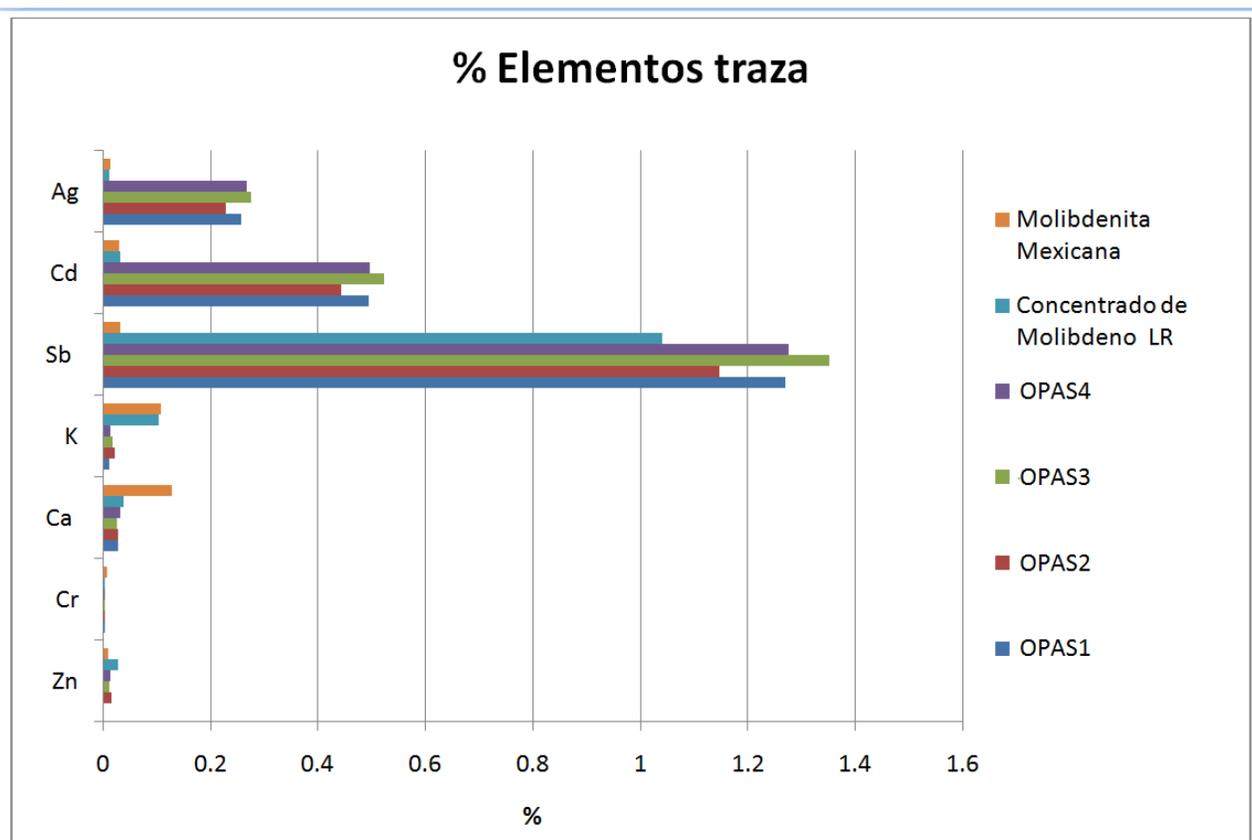


Fig. 5.4 .Elementos traza presentes en las muestras por FRX

En el caso de las dos molibdenitas, molibdenita mexicana y el concentrado de molibdeno LR los elementos en común son: Se, Zn, Cu, Fe, Cr, V, Ti, K, Sb, Cd y Ag. La presencia de calcio en mayor proporción en la molibdenita mexicana corrobora los análisis de DRX, donde se encontró powellita, un mineral que contiene Ca (ver tabla 5.4).

Tabla 5.3 Comparación de elementos de las muestras chilena y mexicana.

Muestra	Se %	As%	Zn%	Cu%	Fe%	Cr%	V%
Concentrado de molibdeno LR	0.0093	0.0233	0.0254	0.1885	0.3630	0.0050	0.0027
Molibdenita mexicana	0.0057	<LOD	0.0109	0.0264	0.1567	0.0072	0.0021

Tabla 5.4. Comparación de elementos de las muestras chilena y mexicana..

Muestra	Ti%	Ca%	K%	Sb%	Cd%	Ag%
Concentrado de molibdeno LR	0.0136	0.0387	0.1036	1.0391	0.4010	0.2076
Molibdenita mexicana	0.0040	0.1290	0.1089	0.0333	0.0250	0.0141

Tabla 5.5. Elementos presentes en niveles de concentración de ultra trazas (<LOD).

Elemento	<LOD
Sr, Pb, Ni, Co y Mn	para todas las muestras
Se, As, Cu, Fe, V y Ti	opas1,2,3 y 4
Pb	OPAS1,2,3, 4 y concentrado de molibdeno LR

Por último, se confirma la ausencia (concentraciones <LOD), de Se, As, Cu, Fe, V y Ti en las muestras de óxido debido a su purificación. Lo cual se confirma con los resultados tanto de ICP-OES como de FRX como se observa en la tabla 5.5

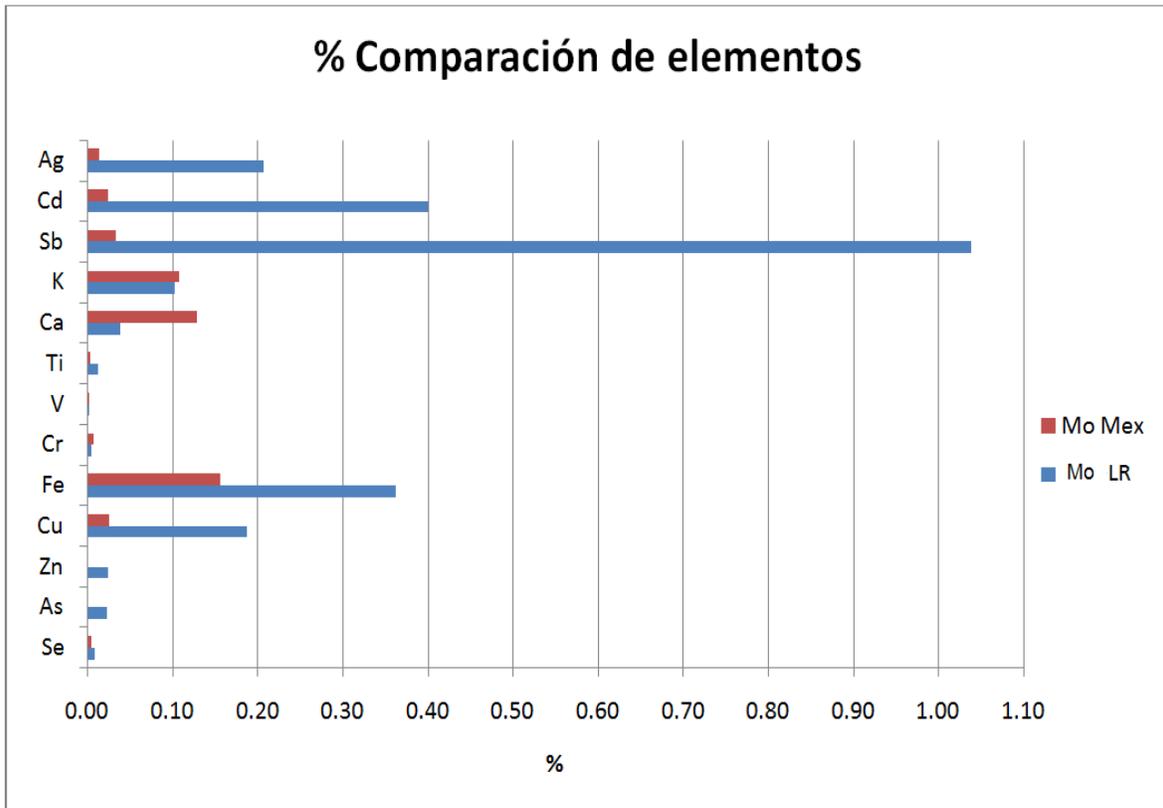


Fig. 5.5. Elementos presentes en la muestra mexicana y en la chilena por FRX

En la figura 5.5 se observa para la muestra chilena, la presencia de elementos tales como Ag, Cd, Sb, Fe, Cu, Zn, As y Se, en mayor proporción que en la muestra mexicana, el mineral de molibdenita, lo cual hace ver que el mineral mexicano tiene menor número de elementos presentes, presentando mayor grado de pureza, considerando que no es un mineral procesado (concentrado) como lo es la muestra chilena. Se corrobora con estos datos que el Ca se encuentra en mayor proporción tal como se observó en el análisis de DRX.

5.2.- Digestión por horno de microondas

Se debe comprender que la preparación de la muestra es uno de los pasos más críticos en el proceso de análisis. A menudo representa el 60 % de su capacidad analítica, cualquier error dentro del proceso de preparación de muestras socavará la calidad de los datos en todas las etapas posteriores de su análisis. Con el desarrollo de la metodología de digestión utilizando el sistema Titan MPS se observa que es ideal para aplicaciones ambientales difíciles en este caso muestras de mineralógicas y al mismo tiempo proporciona un alto rendimiento para una amplia gama de necesidades de digestión de la muestra para disminuir las emisiones generadas, la cantidad de reactivos, consumibles y materiales utilizados en el método tradicional, así como disminuir el tiempo de digestión y errores en la caracterización para obtener resultados más exactos. Se encontró la experimentación adecuada para la selección adecuada de los reactivos utilizados (HF: 3.0 mL + HNO₃: 5 mL), el peso de la muestra (0.1 g) y las condiciones adecuadas en el programa de digestión como se observa en la tabla (4.2) logrando así una digestión total de la muestra, quedando una disolución ácida totalmente transparente y sin precipitados.

5.3.- Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

En esta sección se muestran los resultados obtenidos mediante ICP-OES. Se presentan los datos obtenidos de la validación, la calibración, el análisis espectral y los valores de concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza encontrados en las muestras.

Por las características del plasma ICP-OES se pudieron analizar elementos mayoritarios como el molibdeno en las muestras de estudio, esperando

obtener valores cercanos al 59.94 % de molibdeno para las muestras de molibdenita, y de 66.65 % para los óxidos.

5.3.1- Validación parcial de los análisis en ICP-OES

Para el tratamiento de datos y para validar la técnica utilizada, se calculó el coeficiente de correlación (Tabla 5.6) para cada curva de calibración, donde el primer parámetro a evaluar fue la linealidad, este valor nos indica que es posible trabajar con el rango propuesto, teniendo este un comportamiento lineal que nos permitirá obtener resultados certeros en la intensidad y la concentración.

De esta forma con un coeficiente de correlación de >0.999 se analizan los datos obtenidos y se corrobora que en todos los elementos se cumplen el criterio de aceptación, el cual nos indica que la precisión del método tiene una excelente linealidad.

También se puede observar en las curvas, que los elementos que tienen una pendiente mayor son los más sensibles, y a su vez son los que se ionizan más fácilmente.

A continuación, se muestran algunos ejemplos de las curvas de calibración de los analitos cuantificados por la técnica ICP-OES (Figuras 5.6 a 5.9), donde se grafica la intensidad medida a una longitud de onda determinada, en cuentas por segundo (cps), eje Y, contra la concentración de los estándares (mg/L), eje X. Las figuras fueron tomadas directamente del programa de cómputo de operación. Además, conjuntamente se determinó el intervalo comprendido entre la concentración mínima y máxima de analito para el cual el método ha sido probado.

Tabla 5.6. Linealidad de las curvas de calibración por elemento.

Elemento	Longitud de onda λ	Coficiente de correlación	Elemento	Longitud de onda λ	Coficiente de correlación
Ag	328.068	0.9999	Mo	202.031	0.9999
Al	396.153	0.9999	Mo	203.845	0.9999
As	193.696	0.9999	Mo	204.597	0.9999
B	208.889	0.9999	Mo	281.616	0.9999
Ba	233.527	0.9999	Na	589.592	0.9999
Be	313.107	0.9999	Ni	231.604	0.9999
Bi	223.061	0.9999	Pb	220.353	0.9999
Ca	396.847	0.9999	Rb	780.023	0.9999
Cd	226.502	1	Sb	206.836	1
Co	228.616	0.9999	Se	196.026	0.9999
Cr	267.716	0.9999	Si	251.611	0.999
Cu	327.393	0.9999	Sn	189.927	0.9999
Fe	238.204	1	Sr	407.771	0.9999
Hg	253.652	0.9999	Ti	334.94	0.9999
Li	670.784	0.9999	U	385.958	0.9999
Mg	285.213	0.9999	V	290.88	1
Mn	257.61	1	Zn	206.2	0.9999

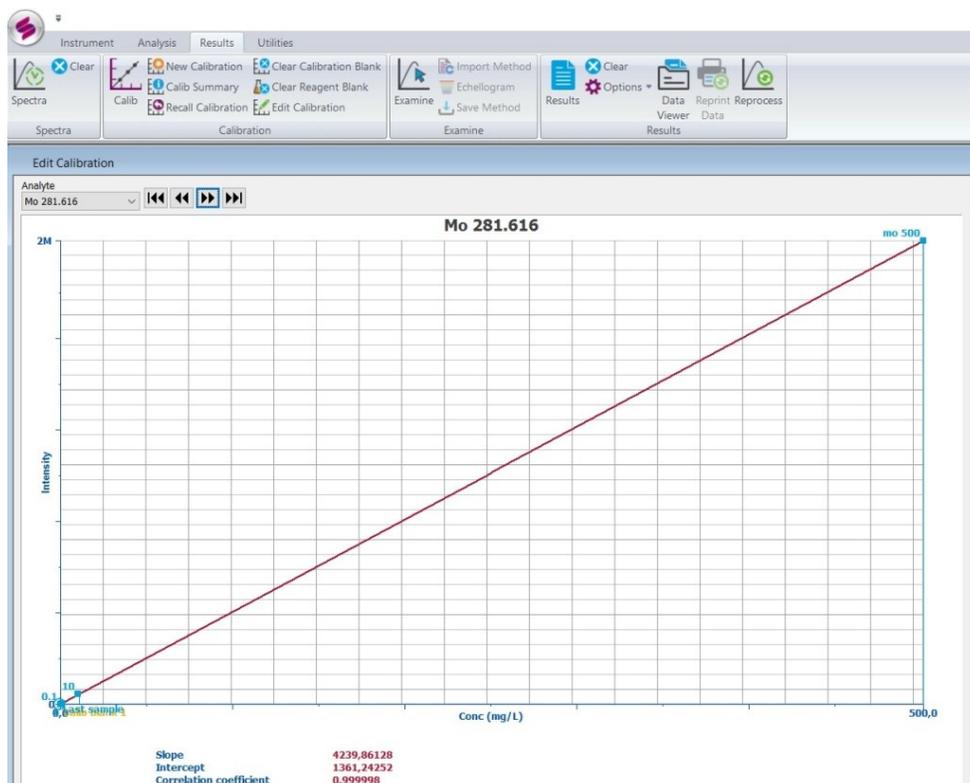


Fig. 5.6. Curva de calibración del Mo (281.616 λ).

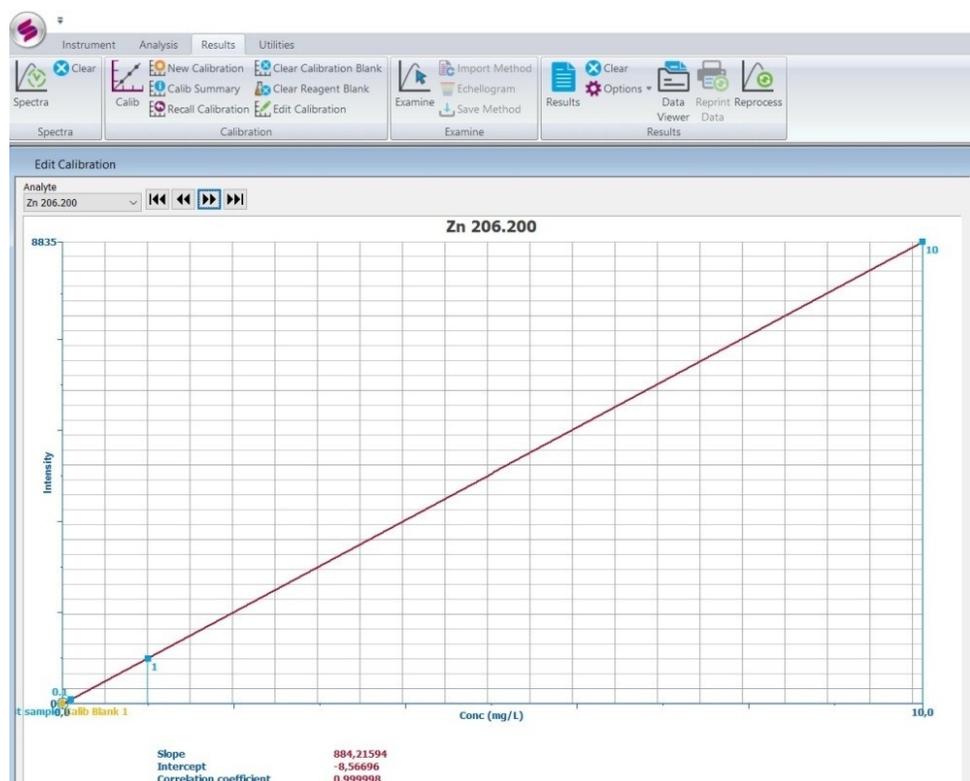


Fig. 5.7. Curva de calibración del Zn (206.200 λ).

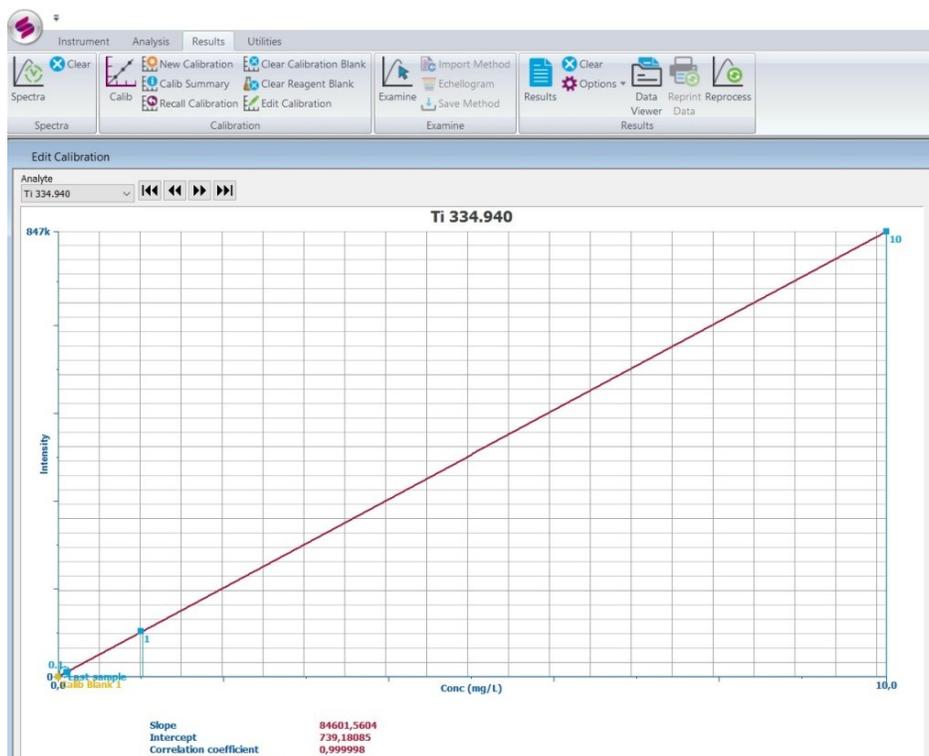


Fig. 5.8. Curva de calibración del Ti (334.940 λ).

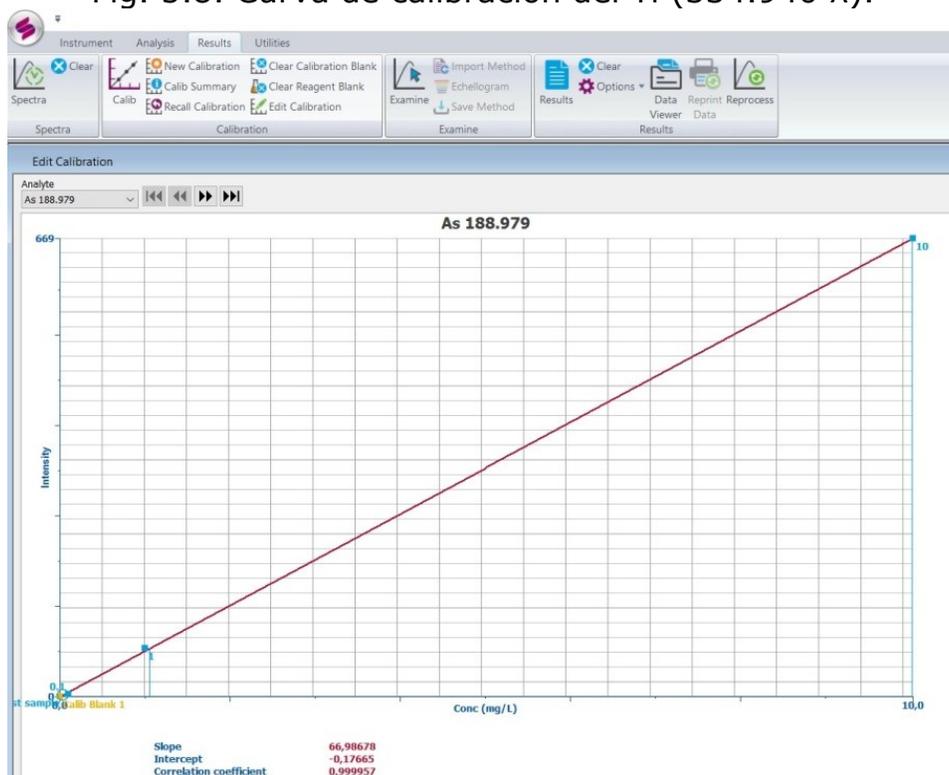


Fig. 5.9. Curva de calibración del As (188.979 λ).

Los resultados de las pruebas de validación obtenidos, se muestran a continuación en la tabla 5.7, donde se reportan los datos a partir de las lecturas de los blancos de calibración como muestra.

Como se observa en la siguiente tabla, los resultados de las pruebas de las propiedades analíticas donde se calculó el límite de detección LOD (ecuación 5), que indica la concentración del analito que origina una señal analítica que se diferencia del blanco, la desviación estándar para observar la dispersión de los datos y el límite de cuantificación LOQ (ecuación 6) que indica la concentración del analito que origina una señal analítica que se puede cuantificar estadísticamente y corresponde al límite inferior del intervalo lineal de la curva de calibración de cada uno de los elementos que se leyeron en el equipo. Se aprecia que los elementos tienen una concentración mayor para ambos límites por lo tanto la cuantificación de la luz detectada corresponde a la señal de la muestra y no a la señal de ruido de fondo.

Tabla 5.7. Límites de detección, de cuantificación y valores de σ obtenidos para ICP-OES.

Elemento	Longitud de onda nm λ	Desviación estándar σ	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Ag	328.068	0.0005	0.0015	0.0050
Al	396.153	0.0035	0.0104	0.0347
As	193.696	0.0800	0.2400	0.8002
B	208.889	0.0011	0.0033	0.0112
Ba	233.527	0.0012	0.0037	0.0124
Be	313.107	0.0001	0.0002	0.0005
Ca	396.847	0.0002	0.0005	0.0016
Cd	226.502	0.0016	0.0049	0.0164
Co	228.616	0.0036	0.0109	0.0363
Cr	267.716	0.0010	0.0030	0.0098
Cu	327.393	0.0008	0.0024	0.0080
Fe	238.204	0.0023	0.0070	0.0234
K	766.49	0.0014	0.0042	0.0140
Li	670.784	0.0000	0.0000	0.0001
Mg	285.213	0.0000	0.0001	0.0002
Mn	257.61	0.0003	0.0010	0.0034
Mo	202.031	0.0034	0.0103	0.0342
Mo	203.845	0.0162	0.0487	0.1624
Mo	204.597	0.0050	0.0151	0.0505
Mo	281.616	0.0010	0.0029	0.0097
Na	589.592	0.0020	0.0061	0.0205
Ni	231.604	0.0008	0.0024	0.0080
Pb	220.353	0.0074	0.0221	0.0737
Sb	206.836	0.0134	0.0403	0.1342
Se	196.026	0.1010	0.3030	1.0100
Si	251.611	0.0040	0.0121	0.0402
Sr	407.771	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	334.94	0.0000	0.0001	0.0005
Tl	190.801	0.0261	0.0784	0.2613
V	290.88	0.0014	0.0041	0.0137
Zn	206.2	0.0032	0.0096	0.0319

5.3.2- Interferencias de los análisis en ICP-OES

Como parte de la examinación de las interferencias se muestra el estudio del comportamiento de la determinación del molibdeno en sus diferentes longitudes de onda, a continuación, se presentan los espectros de este elemento, ya que es el que se encuentra de forma mayoritaria en todas las muestras, tanto en el concentrado, como en el mineral en bruto y en los óxidos, y puede ser susceptible a presentar interferencias espectrales. Es importante reportarlo con el fin de identificar posibles interferencias espectrales y evaluar la selectividad del método.

En el caso de la cuantificación del molibdeno, en el software se seleccionaron las líneas de emisión de Mo 202.031 nm (Figura 5.10), 203.845 nm (Figura 5.11), 204.597 nm (Figura 5.12) y 281.616 nm (Figura 5.13), para llevar a cabo el estudio de interferencias espectrales. Se observó que para las 4 longitudes de onda no existe superposición parcial con las líneas próximas y hay coincidencia directa de la longitud de onda con otra línea espectral.

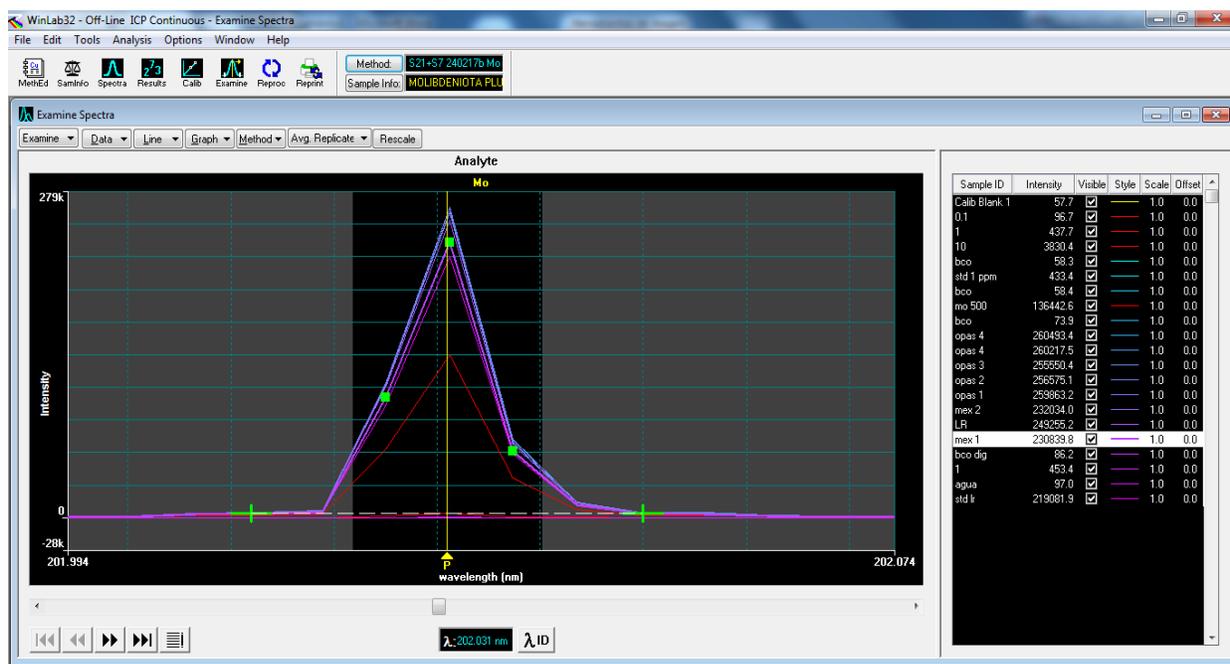


Fig. 5.10. Espectro en la longitud de onda del Mo en 202.031 nm.

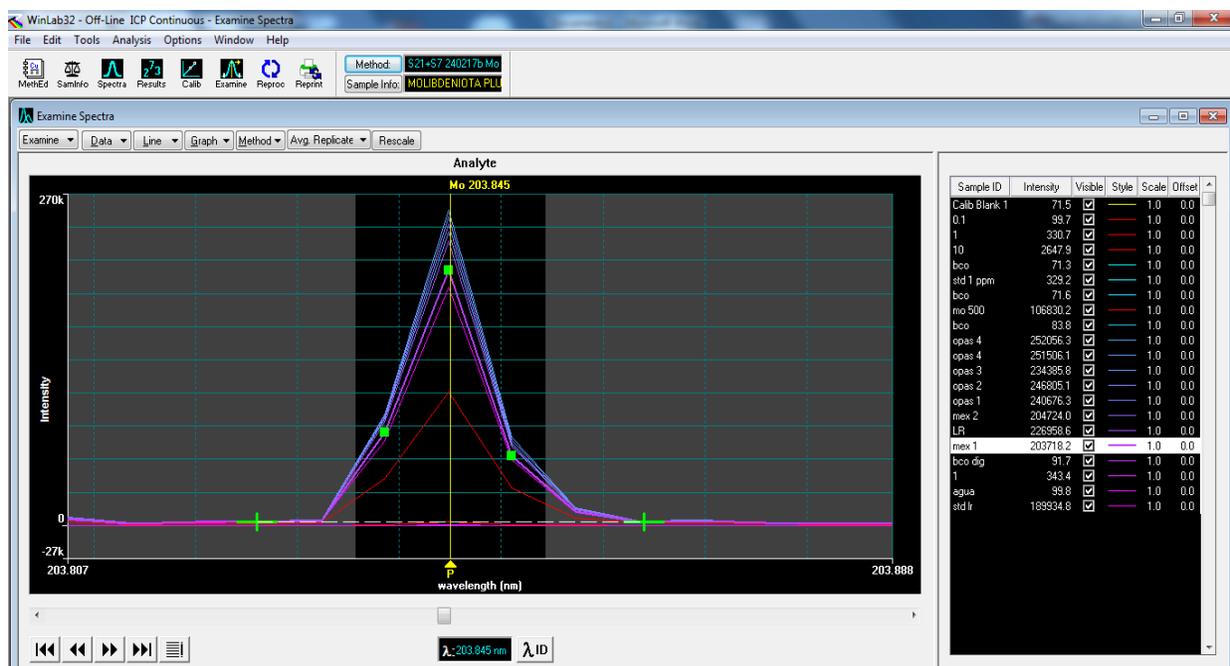


Fig. 5.11. Espectro en la longitud de onda del Mo en 203.845 nm.

Se observa de igual forma que no hubo cambios en la intensidad de la emisión por lo que no hay interferencias por efectos de matriz, por lo que se descartó la existencia de interferencias por nebulización, por transferencia y ionización o volatilización, por lo que no hubo afectación de la cantidad de muestra nebulizada. En las figuras (5.10, 5.11, 5.12 y 5.13) los picos de intensidad corresponden del blanco, los estándares de calibración y las muestras.

Los resultados permitieron confirmar la concentración hallada en cada muestra, así como determinar las longitudes de onda útiles para el análisis en conjunto con los resultados de la validación parcial. Para la cuantificación de Mo se utilizó la línea 281.616 nm ya que es la que presenta las mejores condiciones de linealidad, la desviación estándar (σ) con el valor más pequeño, el límite de detección (LOD) con la concentración del analito más baja que arroja una señal analítica diferenciable del ruido y el límite de cuantificación (LOQ) con el valor de concentración más bajo de la curva de calibración, en comparación con las otras tres longitudes de onda (202.031,

203.845, 204.597 nm) (Tabla 5.7). A su vez, es la línea de preferencia por presentar una de las mayores relaciones señal/ruido, alta intensidad y el BEC más bajo de las cuatro líneas propuestas. Además, en principio, no presenta interferencias espectrales.

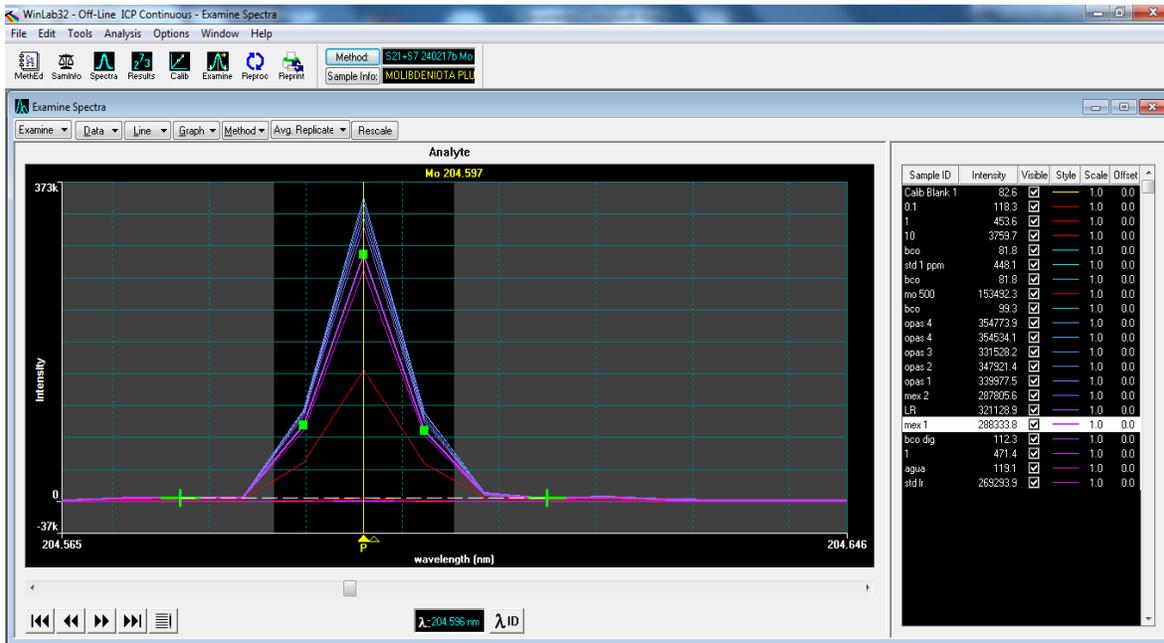


Fig. 5.12. Espectro de emisión en la longitud de onda del Mo en 204.597 nm.

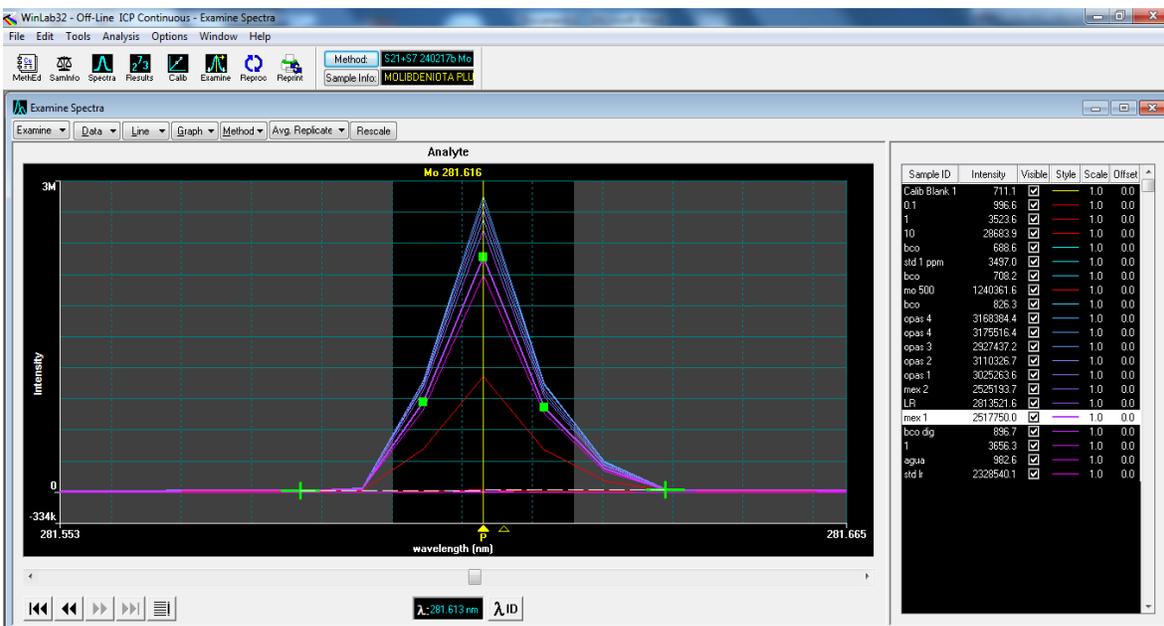


Fig. 5.13. Línea de emisión Mo 281.616 nm utilizada para cuantificar.

En los resultados de los análisis por difracción de Rayos X se observó que la muestra mexicana contenía powellita un compuesto formado por calcio así que a continuación se muestra el espectro de calcio en la longitud de onda 317.933 nm (Fig. 5.14), en donde se ve la presencia de calcio en mayor proporción en comparación con la muestra chilena que tiene un contenido similar al estándar de 1 ppm.

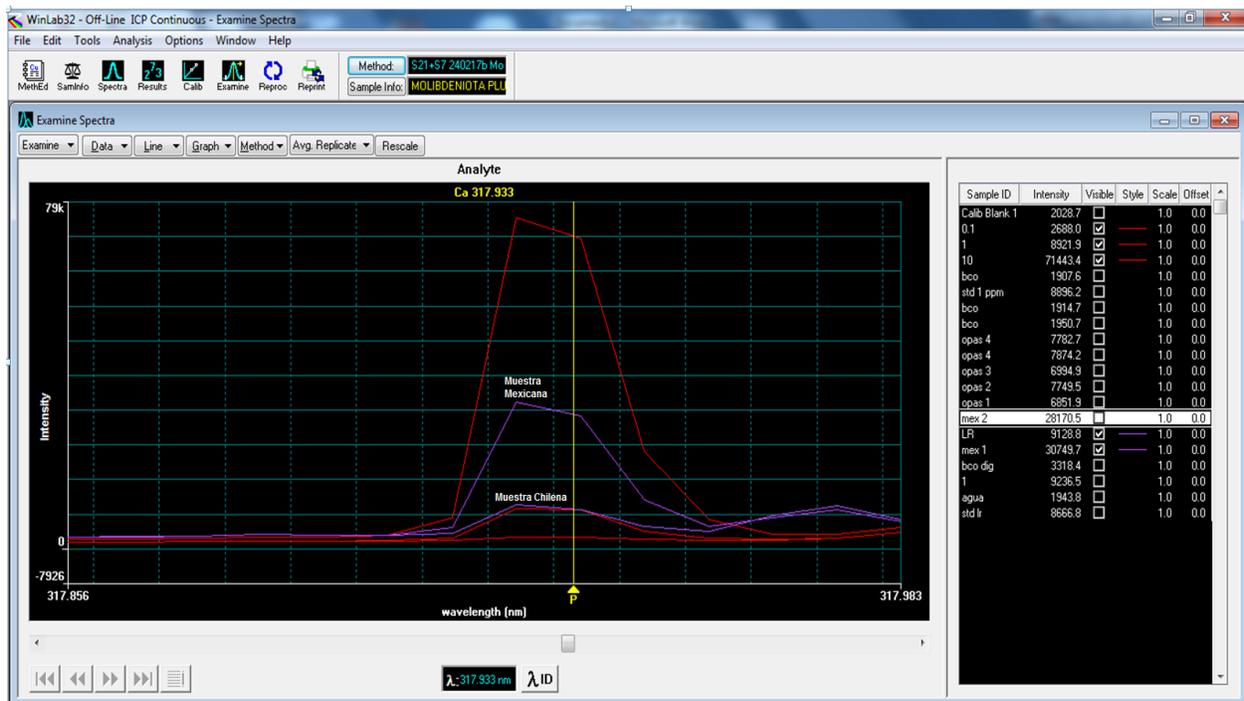


Fig. 5.14. Línea de emisión Ca 317.933 nm utilizada para cuantificar.

5.3.3.- Análisis y discusión de resultados de los análisis en ICP-OES

Al realizar un análisis general de los datos obtenidos, se observa que hay similitudes en la composición entre de las muestras del mismo tipo, como lo es la molibdenita chilena con la mexicana, así mismo se mencionaran los elementos que las diferencian, en el caso de los óxidos, los elementos que se encontraron tienen una proporción similar y son constantes.

Partiendo de los resultados de las determinaciones realizadas se presentan las concentraciones de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas presentes en las muestras como se muestra a continuación.

5.3.4.- Molibdeno (elemento mayoritario) análisis en ICP-OES

Se cuantificó el porcentaje de molibdeno y se observó que su concentración fue significativamente superior a las concentraciones de los demás elementos, se clasificó como elemento mayoritario para todas las muestras como se presenta en la tabla 5.8.

Los resultados fueron obtenidos por medio de ICP-OES, en la (fig.5.15) se puede observar el % de Mo como elemento mayoritario obtenido en las muestras, el valor es muy cercano al teórico (ejemplares puros), siendo en el caso de las molibdenitas un valor teórico de Mo de 59.94 % y de 66.65 % para el óxido. Lo que nos indica que tanto el tratamiento de la muestra, la digestión y el análisis son confiables y eficientes.

Tabla. 5.8. Concentración de MO encontrada en cada una de las muestras.

Muestra	% Mo
Molibdenita mexicana	46.47
Concentrado de molibdeno LR	46.61
OPAS1	56.56
OPAS2	58.27
OPAS3	59.26
OPAS4	56.98

Los resultados obtenidos para las dos molibdenitas, molibdenita mexicana (46.47 % de Mo), mineral bruto, y el concentrado de molibdeno LR (46.61 % de Mo), concentrado en forma de polvo, indican que los valores son muy similares a pesar de ser especies de origen diferente. También se observa que la molibdenita mexicana es de alta pureza, ya que, al no ser un concentrado purificado, el porcentaje de molibdeno es alto y muy similar al que si tiene un proceso de concentración (concentrado en polvo) (Fig. 5.15).

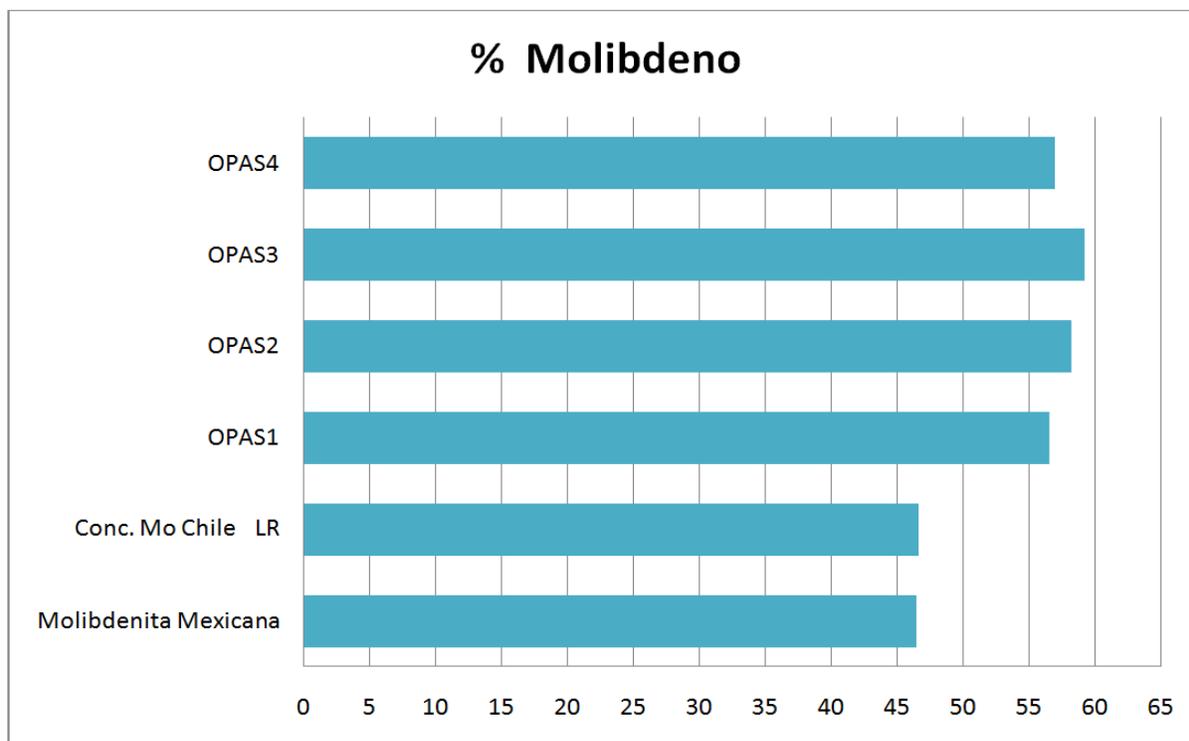


Fig. 5.15. Concentración del Elemento Mayoritario Mo.

Como se mencionó anteriormente para la obtención de MoO_3 , la molibdenita pasa por un proceso de tostación y otro de purificación, por lo tanto, se tiene un mayor contenido de molibdeno para las muestras de óxidos en comparación con el contenido analizado de las molibdenitas. En el caso de las muestras OPAS1, OPAS2, OPAS3 y OPAS4, se puede observar en la fig. 5.15 y en la tabla 5.8, que los valores de Mo oscilan entre 56 y 59%, confirmando que se trata de una muestra purificada.

5.3.5.- Elementos minoritarios, trazas y ultratrazas analizados con ICP-OES

La determinación del contenido de elementos minoritarios es de gran utilidad para identificar el parentesco de las muestras. Las leyes que rigen su distribución hacen que la variación relativa de éstos, sea mayor que la de los

elementos mayoritarios. En la tabla 5.9 se muestran las concentraciones de los elementos minoritarios. El término de minoritario se les atribuyó a los elementos cuya concentración se encuentra entre 0.1 y 5 % en cada muestra y su representación se muestra en la figura 5.16.

Se encontró que Al, Si, Ti y As presentan concentraciones entre 0.1 y 5 % y su presencia y contenido es similar en las 6 muestras de estudio (molibdenita mexicana, concentrado de molibdeno LR, OPAS1, OPAS2, OPAS3 y OPAS4), indicando que aunque el origen de las especies mineralógicas son diferentes los elementos asociados son los mismos.

Con respecto al contenido de calcio, en el caso de la molibdenita mexicana se presenta como elemento minoritario con un porcentaje de 0.172 % mientras que para la muestra chilena de concentrado de molibdeno se presenta como elemento traza con un valor de 0.021 %.

Se observa un alto contenido de Si para la muestra mexicana con respecto a la muestra chilena (ver Tabla 5.9)

Tabla. 5.9. Elementos minoritarios encontradas en las muestras de estudio (contenidos entre 5-0.1 %).

Muestra	% Al	% Si	% Ti	% As	% K	% Fe	% Cu	% Ca
Molibdenita Mexicana	1.362	5.285	0.192	0.184	0.494	-	-	0.172
Concentrado de Molibdeno LR	1.183	2.862	0.193	0.213	0.229	0.788	0.387	-
OPAS1	0.994	0.968	0.238	0.227	-	-	-	-
OPAS2	1.031	0.998	0.246	0.229	-	-	-	-
OPAS3	1.055	1.031	0.245	0.229	-	-	-	-
OPAS4	1.012	0.995	0.242	0.226	-	-	-	-

En el caso de la molibdenita mexicana y el concentrado de molibdeno LR se tiene como elemento minoritario en común al K, cuyo contenido es mayor en la muestra mexicana. La muestra chilena como concentrado tiene como elementos minoritarios al hierro, cobre y potasio.

En el caso de las muestras de óxido OPAS1, OPAS2, OPAS3 y OPAS4 ya no se detectan elementos minoritarios como K, Fe, Cu, Ca, Mn y Ti, mostrando con esto que la tostación fue adecuada y que es un MoO₃ purificado, con un nivel de impurezas mínimo como se observa en la tabla 5.9.

Para las 6 muestras (no se encontraron B, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Se y V ya que el límite de detección está por debajo, con la siguiente técnica ICP-MS, se corroborará si la purificación es adecuada y ya no se encuentran los elementos o si se encuentran aún en una concentración más baja.

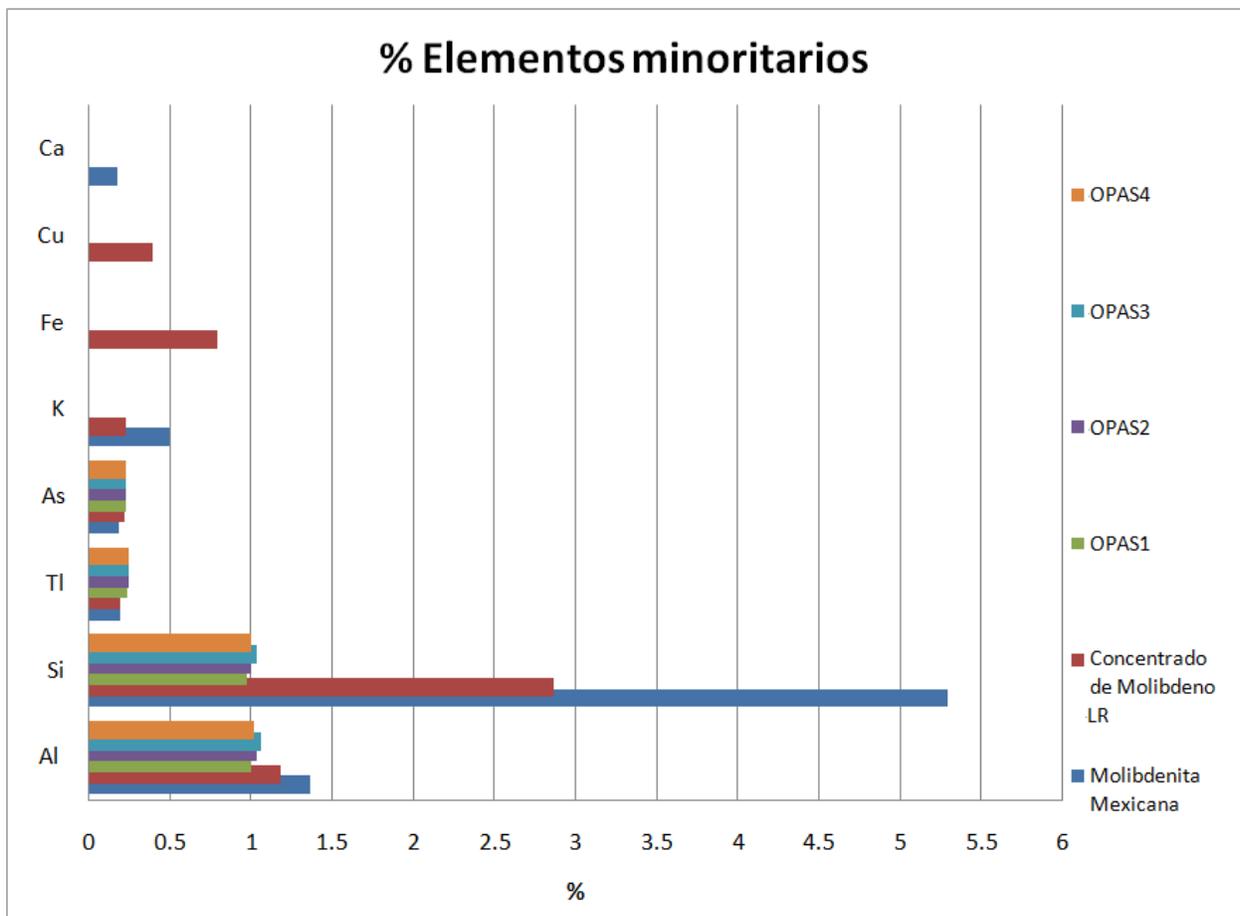


Fig. 5.16. Elementos Minoritarios presentes en las muestras.

En la tabla 5.10 se muestran los elementos traza, clasificados como tales por estar presentes en una concentración <0.1 %, presentes en las muestras, así como su gráfico respectivo (Fig. 5.17).

En el caso de los óxidos (OPAS1, OPAS2, OPAS3 y OPAS4) se encuentran trazas de Na, Mg, K, Fe, Cd, Ca, Ba y Ag. En este caso no se tienen óxidos de molibdeno mexicanos por lo que solo se hace el análisis de los óxidos de molibdeno chilenos.

En el caso de la molibdenita mexicana y el concentrado de molibdeno LR se encuentran elementos traza como Sr, Na, Mg, Mn, Fe, Li, Cd, Ba, Ag y Ti.

Tabla. 5.10. Elementos Trazas de presentes en las muestras (concentración <0.1 %).

Muestra	Sr %	Na %	Mn %	Mg %	Li %	K %	Fe %	Cu %	Cd %	Ca %	Zn %	Ba %	Ag %	Ti %	Be %
Molibdenita Mexicana	0.002	0.065	0.002	0.056	0.001	-	0.099	0.016	0.002	-	-	0.022	0.007	0.033	0
Concentrado de Molibdeno LR	0.001	0.072	0	0.013	0	-	-	-	0.002	0.021	0.009	0.022	0.008	0.028	0
OPAS1	0	0.059	-	0.001	0	0.038	0.005	-	0.002	0.006	-	0.022	0.008	-	0
OPAS2	0	0.063	-	0.001	0	0.042	0.007	-	0.002	0.011	-	0.022	0.008	-	0
OPAS3	0	0.065	-	0.001	0	0.052	0.005	-	0.002	0.009	-	0.023	0.009	-	0
OPAS4	0	0.067	-	0.001	0	0.045	0.008	-	0.002	0.011	-	0.022	0.008	-	0

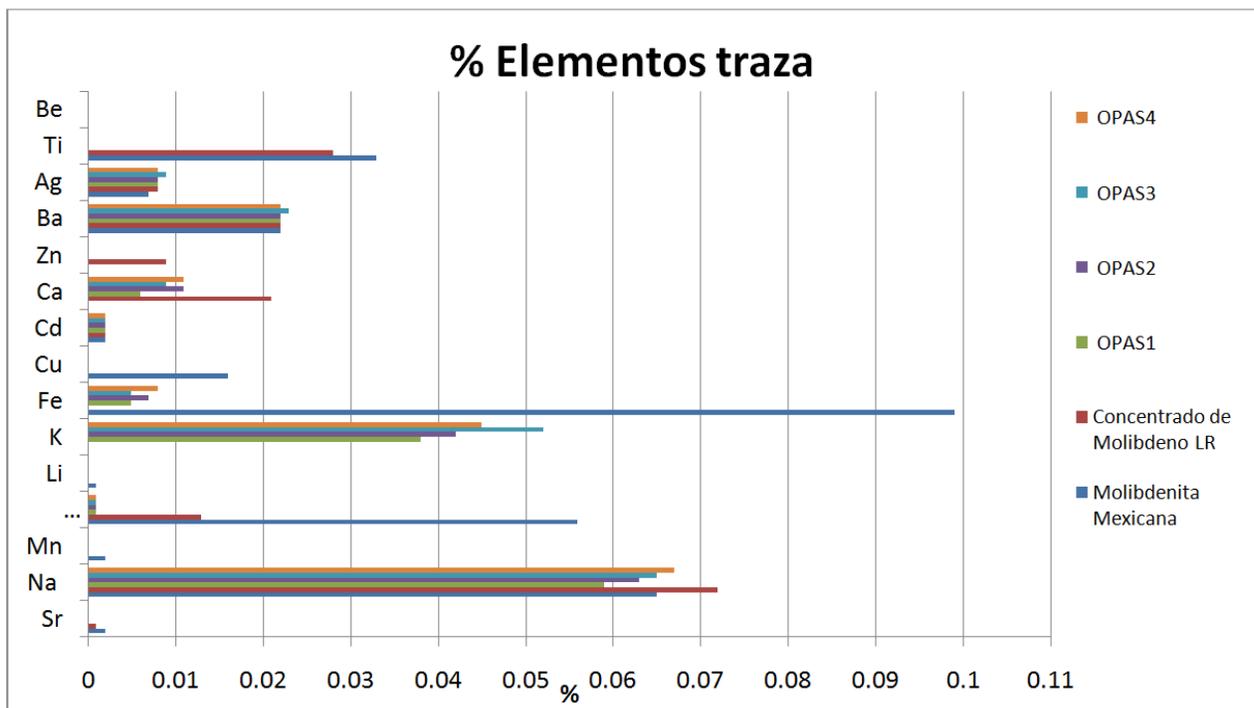


Fig. 5.17. Elementos Traza presentes en las muestras de estudio (<0.1 %).

A continuación, se muestran los elementos presentes en niveles de concentración del orden de ultra trazas (Tabla 5.11), estos elementos se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica (ICP-OES).

Tabla. 5.11. Elementos presentes en ultra trazas < Lim det (LOD).

Elemento	<LOD
B, Co, Cr, Ni, Pb, Sb, Se, V	para todas las muestras
Cu, Mn, Ti	OPAS 1,2,3 y 4
Zn	OPAS 1,2,3 y 4 y molibdenita mexicana

5.4.- Espectrometría de masas con plasma

Como ya se indicó en un principio, se desarrolló un método que permitiese aumentar el número de elementos analizados para detectar todas las impurezas posibles en una muestra mineralógica y sus derivados a través de ICP-MS. En este caso las muestras de interés son la molibdenita mexicana, el concentrado de molibdeno chilena y los óxidos de molibdeno procedentes de Chile. El resultado final ha sido la obtención del análisis fiable de los analitos. A lo largo de los experimentos realizados se ha comprobado que mediante este método es posible determinar cuantitativamente y con una fiabilidad razonable los elementos de interés, aquellos elementos que quedaron por debajo del límite de detección en ICP-OES y fluorescencia de Rayos X.

5.4.1- Validación parcial de los análisis en ICP-MS

Al realizar el análisis de las curvas de calibración se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la tabla 5.12 donde se observa el coeficiente de correlación para cada uno de los elementos de interés que se presentan

como ultratrazas, así como su límite de detección (LOD) y la concentración equivalente de fondo (BEC).

Tabla. 5.12. Límite de detección, BEC y coeficiente de correlación para ICP-MS para cada elemento.

Elemento	Masa	Coeficiente de correlación	LOD (ppb)	BEC (ppb)
Al	27	0.9997	0.0371	0.0977
As	75	0.9999	0.0134	0.0857
B	11	0.9872	0.1604	0.8558
Ca	43	0.9461	0.7736	5.3839
Cd	111	0.9999	0.0006	0.0003
Cu	63	0.9991	0.3123	0.8131
Co	59	0.9999	0.0004	0.0015
Fe	57	0.9995	0.2551	9.1405
Mg	24	0.9505	0.1878	4.1872
Mn	55	0.9998	0.0056	0.0911
Ni	60	0.9992	0.0127	0.334
P	31	0.9996	0.8825	12.2457
Pb	208	0.9996	0.8825	12.2457
Se	82	0.9998	0.0831	0.0237
Sr	88	0.9999	0.0044	0.1064
Te	130	0.9999	0.0032	0.0011
Ti	47	0.9999	0.0065	0.0435
V	51	0.9999	0.0013	0.0311
Zn	66	0.9977	0.0538	0.6837

Los límites de detección están influenciados por una serie de factores, incluida la sensibilidad de un isótopo dado, y la presencia de interferencias de fondo o contaminación. Para lograr la detección más baja posible, límites y resultados analíticos precisos, se trató de eliminar o minimizar cualquier contaminación potencial, usando material de laboratorio limpio o nuevo, reactivos de alta pureza para la preparación de las muestras y la elaboración

de estándares de calibración, así como un área libre de polvo y con aire acondicionado.

Cuanto menor es la contaminación (datos obtenidos a partir del blanco), mejores serán los límites de detección, a su vez cuanto menor es el BEC, mejor es la detección (es un indicador de tamaño relativo de la señal del elemento y el ruido de fondo).

El BEC es simplemente el valor del blanco expresado en unidades de concentración. Generalmente se obtiene dividiendo la señal en cuentas/segundo (cps) datos obtenidos al aspirar el blanco en la curva de calibración.

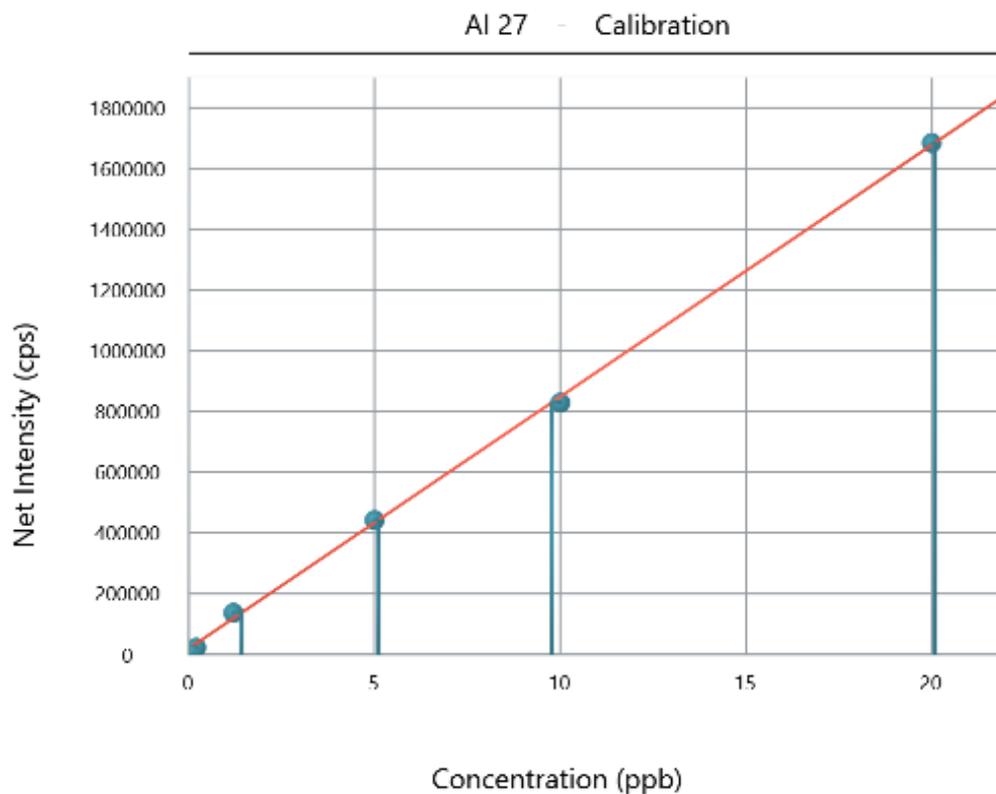


Fig. 5.18. Curva de calibración Al (27) para ICP-MS.

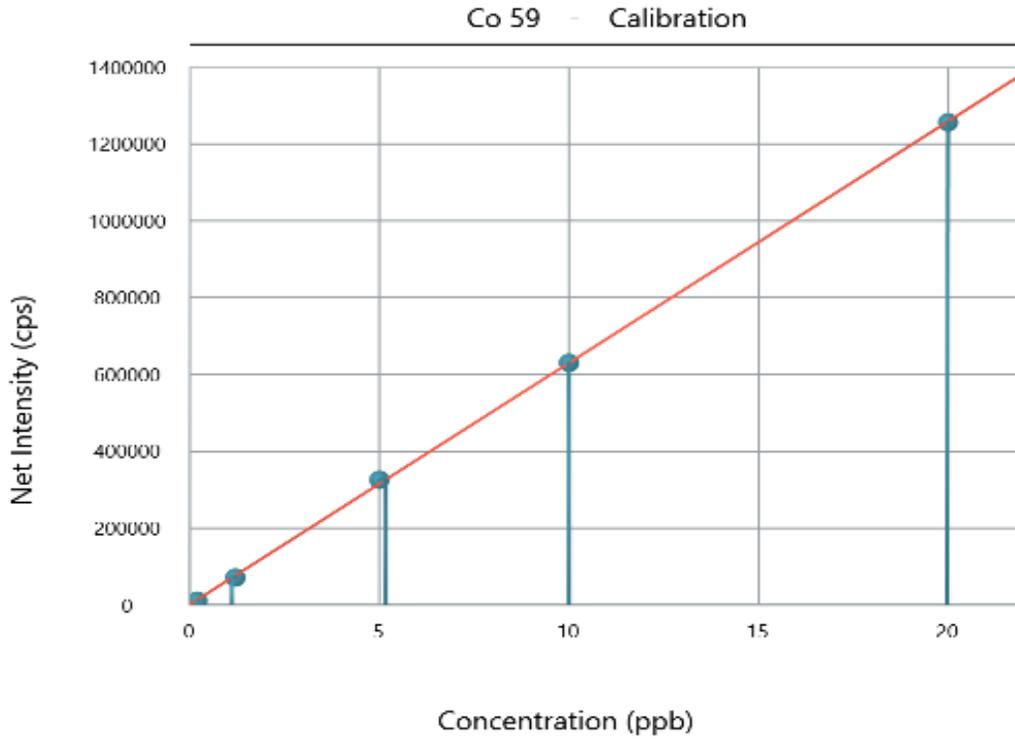


Fig. 5.19. Curva de calibración Co (59) para ICP-MS.

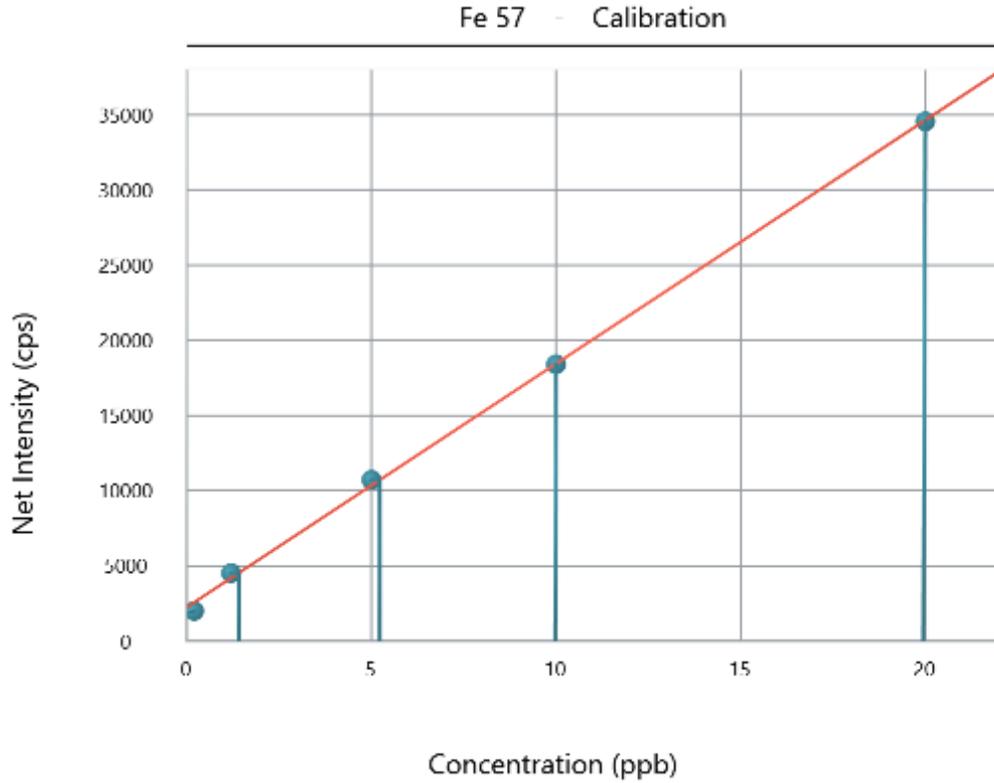


Fig. 5.20. Curva de calibración Fe (57) para ICP-MS.

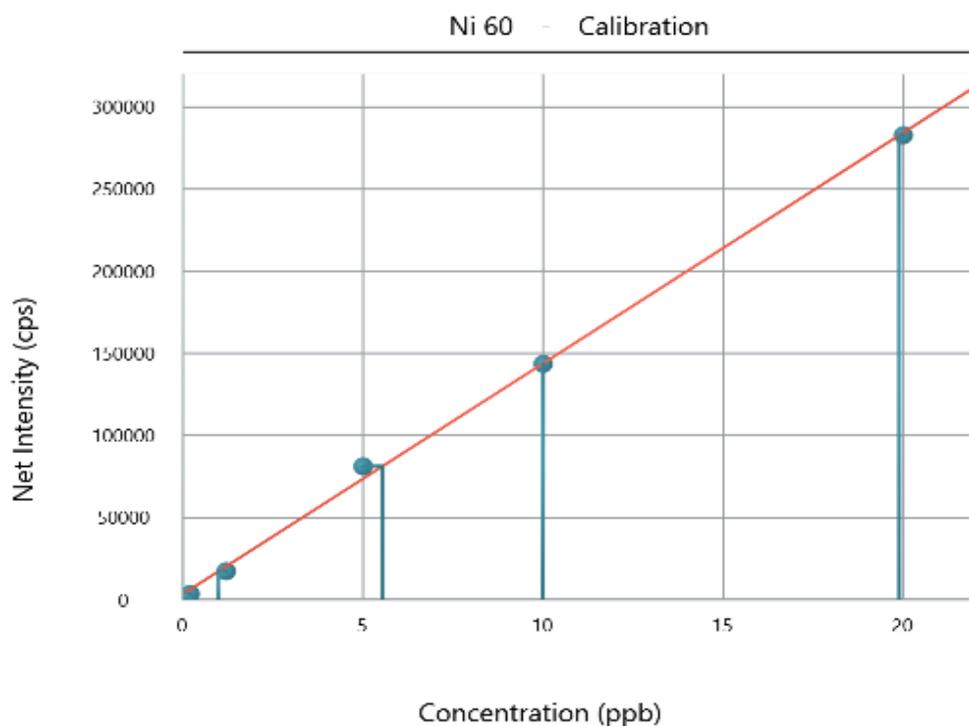


Fig. 5.21. Curva de calibración Ni (60) para ICP-MS.

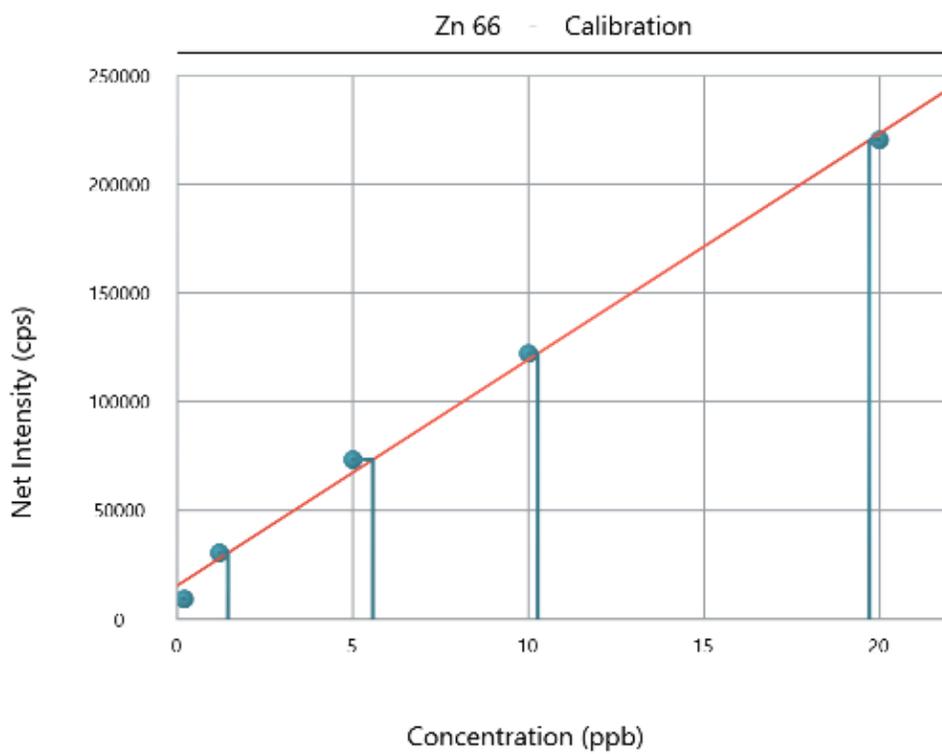


Fig. 5.22. Curva de calibración del Zn (66) para ICP-MS.

Las curvas de calibración para cada analito se muestran en las figuras 5.19 a 5.22, donde en el eje "y" se grafica la intensidad medida en cuentas por segundo y en el eje "x" la concentración de los estándares en ppb. Las figuras fueron tomadas del programa de cómputo Singyxtix for ICP-MS. Como se observa en la tabla 20 todos los analitos pasan el criterio de aceptación con un coeficiente de determinación mayor o igual a 0.998 indicando así que el método tiene excelente linealidad.

5.4.2- Interferencias de los análisis en ICP-MS

En la espectrometría de masas con plasma, las interferencias espectrales se deben a la existencia de elementos o compuestos con la misma relación masa/carga que el isótopo de interés.

En los análisis realizados se utilizó el "Modo Standard" donde las posibles interferencias son minimizadas mediante la reducción de los óxidos ($^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce} < 0.03$) y los iones de doble carga ($^{140}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce} < 0.03$) a los valores mínimos posibles. En este modo se miden los elementos cuyas interferencias pueden ser minimizadas mediante una buena optimización del equipo. Al terminar el análisis se procede a analizar los resultados y sus masas y se comparan con los resultados esperados en el software, corroborando así, que no existen interferencias isobáricas o poliatómicas.

5.4.3.- Análisis y discusión de resultados de los análisis en ICP-MS

El análisis con ICP-MS es una técnica con mayor sensibilidad que permitió observar los elementos presentes niveles de concentración del orden de la ultra trazas, ya que presenta valores más bajos de LOD que el ICP-OES y la fluorescencia de Rayos X, los resultados se muestran en la tabla 5.13 y en la figura 5.23.

Tabla. 5.13. Elementos presentes en niveles de concentración de ultra trazas determinados mediante ICP-MS.

Muestra	B %	Ti %	Cd %	Al %	Te %	P %
Concentrado de Molibdeno LR	0.074	0.008	0.002	0.191	0.001	0.003
OPAS1	0.059	0.001	0.002	0.012	0.001	0.002
OPAS2	0.063	0.001	0.002	0.012	0.001	0.002
OPAS3	0.067	0.001	0.002	0.012	0.001	0.002
OPAS4	0.073	0.002	0.003	0.015	0.001	0.002

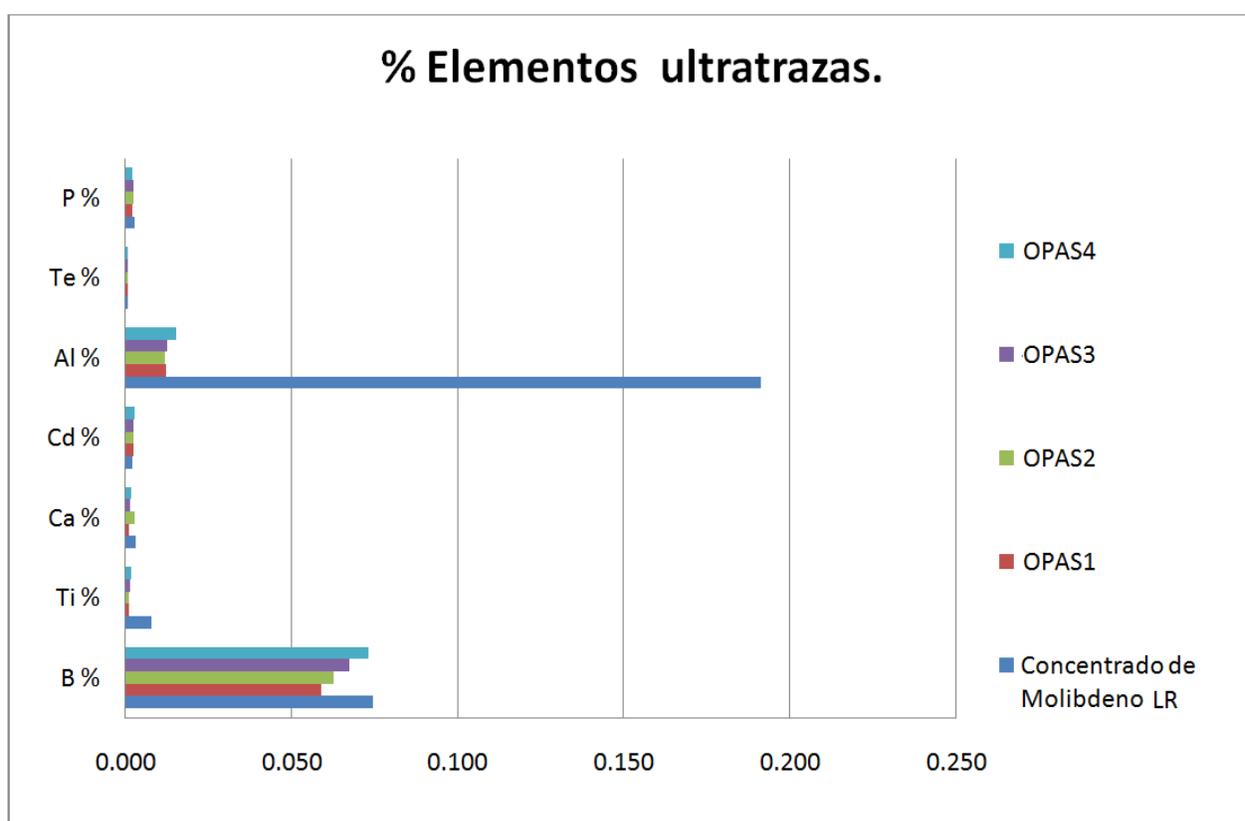


Fig. 5.23 Elementos presentes en ultra trazas en las muestras analizadas por ICP-MS.

En este caso sólo se analizaron las muestras chilenas, ya que en ese momento no se contaba con la muestra del mineral en bruto molibdenita mexicana. Se realizó el análisis estadístico de las 5 muestras que se

observan en la tabla 5.23 (concentrado de molibdeno LR, OPAS1, OPAS2, OPAS3 y OPAS4).

Se observa que los contenidos de Al (0.191 %), Cu (0.109 %) y Fe (0.276 %) se encuentran en mayor proporción de manera significativa para el concentrado de molibdeno LR diferencia significativa entre esta muestra con respecto a los óxidos de molibdeno.

Los porcentajes de B, Ti, Cd, Te, y P, tanto para el concentrado de molibdeno como para los óxidos, son muy similares.

En el caso de los óxidos de molibdeno no se detectan elementos como V, Zn, As, Se, Fe, Mg, y Cu, corroborando así que la purificación se lleva a cabo de forma eficiente.

Tabla. 5.14. Elementos presentes en la muestra de concentrado de Mo chilena.

Muestra	V %	Zn %	As %	Se %	Fe %	Mg %	Cu %
Concentrado de Molibdeno LR	0.001	0.001	0.004	0.001	0.276	0.006	0.109

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

La difracción de Rayos X nos presentó la ventaja de identificar las fases presentes en las diferentes muestras sin una preparación complicada. Solo requirió que la muestra estuviera en forma de polvo.

Con la molienda realizada la muestra de molibdenita mexicana se logró el tamaño óptimo para el análisis por espectroscopia de fluorescencia de Rayos X, y se observó que no hay presencia de interferencias espectrales, en el caso de las muestras chilenas debido a su presentación no fue necesario hacer ningún tratamiento para su análisis por FRX.

Se desarrolló con éxito un procedimiento para la digestión de muestras (pre-tratamiento de muestras) de molibdenita y óxido de molibdeno usando digestión con horno de microondas, logrando una disgregación completa de la muestra, facilitando la cuantificación del molibdeno.

Comparando la técnica tradicional con la técnica de digestión por microondas y su posterior análisis en plasma ICP-OES e ICP-MS como método actualmente en uso, se puede concluir que el método tiene indudables ventajas sobre los tradicionales, ya que es más rápido y no requiere de las operaciones de reducción y separación de molibdeno. La precisión lograda es mayor a la de los métodos gravimétricos y volumétricos.

Se desarrollaron y optimizaron los métodos para la caracterización química de molibdenita y óxido de molibdeno, usando la técnicas de Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Espectrometría de masas con plasma (ICP-MS).

Las lecturas realizadas permitieron hacer una validación parcial de ambas técnicas evaluando la linealidad con las curvas de calibración, límite de detección y de cuantificación con los blancos de calibración y de soluciones estándar. Se obtuvieron resultados reproducibles. Los límites de detección y cuantificación revelan que es posible cuantificar en niveles traza y ultra traza con un buen nivel de confianza.

En el análisis espectral de los elementos en ICP-OES, no se encontraron interferencias de ningún tipo, así que se obtuvo la correcta cuantificación de las concentraciones de los elementos.

Se compararon los valores obtenidos por los métodos de ICP-OES y MS con respecto a los de FRX, de donde se determinó que el método es adecuado para caracterizar las muestras mineralógicas.

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA Y MESOGRAFÍA

1. (Fuente www.mindat.org). 2/12/2017, 4:27 pm
2. <http://www.molymet.com/en/Innovacion/Reportes%20de%20Innovacion/Publicacion%20Comotech.pdf>. 4/12/2017, 2:25 pm
3. Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry; 2nd ed. Perkin Elmer Corporation, USA, 1997.
4. (Determinación espectrofotométrica de molibdeno en molibdenita por Balabanoff K., L.; Woerner V., R., Bernasconi G.; F. y Zurita C., J. Del Instituto Central de Química y de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de Concepción (Chile).
5. [Microwave%20Application%20Notebook%20010773_01.pdf](#)
25/11/2017, 11:10 pm
6. International Molybdenum Association. (2015). Molybdenum properties. Obtenido de sitio Web de International Molybdenum Association:
<http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum-properties.php> U.S. Geological 24/11/2017, 1:30 pm
7. Lauri H,J, Lajunen, Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992
8. Ángel Ríos Castro, María Moreno Bondi, Bartolomé SimonetSuau, Técnicas espectroscópicas en química analítica, Volumen II Espectrometría atómica, de iones y electrones, Editorial Síntesis, Madrid, 2012.
9. <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/produccionminera/molibdeno.html> 2/12/2017, 6:15 pm
10. <https://www.911metallurgist.com/blog/wpcontent/uploads/2016/05/Flotaci%C3%B3n-de-cobre.pdf> 4/12/2017, 5:35 pm

11. <https://www.ecured.cu/Molibdenita>
12. Manual de Mineralogía - basado en la obra de J. D. Dana - Volumen 1. Autores: Cornelis Klein, Cornelius S. Hurlbut. Edición: 4. Editorial: Reverte, 1996
13. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf 23/11/2017, 11:00 am
14. H.R. Griem, Principles of Plasma Spectroscopy, Cambridge University Press, UK, (1997).
15. <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/digestion-con-horno-microondas.html> 22/11/2017, 7:00 pm
16. http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_rayos_x 22/11/2017, 9:10 pm
17. http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_emisin22/11/2017, 10:20 pm
18. U.S. Geological Survey. (2015). Mineral Commodity Summaries, February 2015
19. CRU, Molybdenum Market Outlook, 2016 2/12/2017, 5;30 pm
20. World Bureau of Metal Statistics. (November 2016). World Mine Production
21. Energy & Metals, Consensus Forecasts, octubre 2016.
22. José María Albella Martín "Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones"; Editorial Solana e Hijos A.G. , España 2003.
23. Casabó i Gispert "Estructura atómica y enlace químico"; Editorial Reverté. Barcelona 2007.
24. CENAM Centro Nacional de Metrología. Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. [ed.] Juan A. Guardado Pérez and Flora E. Mercader Trejo. Querétaro : s.n., 2005.

25. Dean, John R. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. s.l. : John Wiley & Sons, Ltd, 2005
26. . Steve J. Hill, Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, 2nd ed. Blackwell Publishing, 2006.
27. Jose Luis Todoli and Jean Michel Mermet, Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry, A Practical Guide; 1st ed. Elsevier, 2008.
28. Scott A. Lehn, Gary M. Hieftje, Experimental evaluation of analyte excitation mechanisms in the inductively coupled plasma, Spectrochim. Acta 58B (2003), 1821–1836.
29. G. M. Hieftje G. D. Rayson and J. W. Olesik, A steady-state approach to excitation mechanisms in ICP. Spectrochim. Acta, 40B, (1985), 167- 176.
30. Sebastian Groh, Carmen C. Garcia, AyratMurtazin, VlastaHorvatic, Kay Niemax, Local effects of atomizing analyte droplets on the plasma parameters of the inductively coupled plasma, Spectrochim. Acta 64B (2009) 247–254
31. Nebulizador flujo cruzado [Internet]. 2013. USA: Savillex; Disponible de: http://www.savillex.com/Content.aspx?PageName=SIS_PFA_02&DisplayCategory=SIS. 4/12/2017, 5:35 pm
32. Gerhard Schaldach, Ludwig Berger, Ilya Razilov and Harald Berndt, Characterization of a cyclone spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation, J. Anal. At. Spectrom., 17 (2002), 334–344.
33. Velmer A. Fassel, Quantitative Elemental Analyses by Plasma Emission Spectroscopy, Science, 202, 13 (1978), 186-191.
34. Thomas W. Barnard, Michael I. Crockett, Juan C. Ivaldi, and Peter L. Lundberg. Design and Evaluation of an Echelle Grating Optical System for ICP-OES. Anal. Chem., 65 (1993), 1225-1230.

35. Análisis de materiales por fluorescencia de Rayos X. Volumen 42 de Serie de monografías de ingeniería de materiales Angel Valea Pérez, Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Bilbao, 1995.
36. Métodos de difracción de Rayos X, principios y aplicaciones. Ciencia y Técnica Joaquín Bermúdez- Polonio. Editor Pirámide 1981.
37. <https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/12440/SanchezLorda.pdf?sequence=1&isAllowed=y> 10/12/2017 2:30 pm
38. <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/2035/Capitulo5.pdf> 21/01/2018 11:01 pm.
39. <https://quimicoglobal.mx/minerales-cobre-molibdeno/> 21/01/2018 11:25 pm.
40. Manual tecnológico del cemento. Editores técnicos asociados, S.A. Barcelona. Ing. Walter h. Duda. pág. 79.

ANEXO 1 [4]

Técnicas analíticas para el análisis de molibdenita y óxido de molibdeno (método tradicional)

El método tradicional más usado para el análisis y determinación de molibdeno en concentrados de molibdenita es el método espectrofotométrico, que usa pirocatequina (compuesto químico correspondiente al o-dihidroxibenceno, agente reductor) como reactivo y no lleva una previa separación del molibdeno. Las interferencias se enmascaran con EDTA y cianuro.

Para el procedimiento de tratamiento de la muestra: se pesan 0.1 g. de molibdenita se colocan en un vaso de precipitado de 250 mL y se atacan con 10 mL de ácido cítrico concentrado, se colocan en una parrilla a calor suave y tapado con vidrio de reloj. Se hierve tapado 10 minutos y luego se evapora, hasta pastosidad, evitando que se seque. Se agregan 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y se evapora hasta obtener un humo blanco. Se deja enfriar ligeramente, se agregan 25 mL de agua y 10 mL de ácido sulfúrico 1:1 y se vuelve a hervir tapado durante 5 minutos. A la disolución obtenida se le agrega agua de bromo hasta obtener una coloración rosada, se hierve para eliminar el bromo, se enfría, se filtra si es necesario y se afora a 100 mL, obteniéndose así la disolución, de la muestra [5,15].

Posteriormente se realiza el enmascaramiento de las interfaces: se toma una alícuota de 5 mL se lleva a un vaso de precipitado de 250 mL de EDTA 0.1 M y se alcaliniza con amoníaco. Se le agrega una pequeña cantidad de sulfito de sodio a ebullición. A la disolución hirviente se le agregan 30 mL de cianuro de sodio al 20 por 100. Se deja enfriar y se lleva a pH 8,5-9 con ácido cítrico. La disolución obtenida se lleva a un volumen de 100 mL por último se etiqueta como solución A. Se toman 25 mL de esta disolución y se llevan a un matraz aforado de 50 mL, se le agregan 10 mL de la disolución

de pirocatequina (concentración) y se envasa para su posterior análisis por Espectrofotómetro [4, 13].

Reactivos especiales utilizados

1) Disolución patrón de molibdeno: 1,000 g de MoO_3 , pro-análisis (Merck, Darmstadt) se disolvieron en 100 mL de NaOH al 5 por 100 y se llevaron a un litro con agua. La disolución así preparada contiene 1 mg/mL, de molibdeno, lo que equivale a 1.667 mg/mL de MoS_2 .

2) Disolución de pirocatequina: 40 g de ácido cítrico y 23 g NaOH se disolvieron en 200 mL de agua y se les agregaron 8 g de piro-sulfito de sodio. En seguida, se añadieron 10 g de pirocatequina y se ajustó a un valor de pH de 6,6-6,8 con ácido cítrico y NaOH.

Se realizó la lectura de las muestras en el espectrofotómetro Beckman D. U., tipo 2.400, con fotomultiplicador y lámpara de tungsteno a 40 milimicrones, contra un blanco preparado tomando 25 mL de la disolución A y aforado a 50 mL con agua.