

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Instituto de Geología Económica Aplicada

PROFESORES PATROCINANTES

Dr. Rafael Padilla D.

Dr. Oscar Jerez R.

TOSTACIÓN DE MoS_2 CON CaO SIN PRODUCCIÓN DE SO_2

Tihare Mildred Neira Astete

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniera Civil Metalúrgica

Agosto, 2025

*A mis padres, quienes constantemente me
recuerdan que el trabajo y la constancia
siempre dan frutos.*

*A mi familia y compañeros, por su
inconsecuente aliento entregado.*

*Especialmente a mi profesor **Rafael Padilla**,
por su valiosa guía y acompañamiento
durante todo este proceso;
a **Mónica Uribe**,
por compartir generosamente sus conocimientos;
y a los profesionales de **DIMET** y **GEA**,
por su constante ayuda y
apoyo a lo largo de esta etapa.*

*Todos ellos aportando de distintas y
especiales maneras.*

Infinitas gracias.

Las ideas son eternas, las personas no.

RESUMEN

En esta memoria, se estudió la factibilidad técnica de la tostación de MoS_2 en presencia de CaO para producir compuestos de molibdeno solubles, como una nueva alternativa.

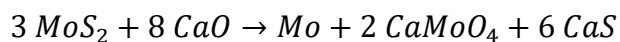
Se realizaron experimentos usando mezclas de MoS_2 con CaO variando la razón molar de mezclas en proporciones de MoS_2 : CaO , 1: 2, 1: 2,67, y 1:3, la temperatura de trabajo en el rango de 700 °C hasta 1150 °C, y el tiempo de operación de los experimentos que se ajustó desde 10 hasta 145 minutos. La caracterización para identificar las fases presentes en los reactivos y productos, se emplearon análisis de difracción de rayos X (DRX), la conversión de la reacción se determinó por análisis químicos mediante disolución de los productos y absorción atómica.

La temperatura fue uno de los factores más influyentes en la reacción de tostación. Durante la tostación en ambiente inerte, a 900°C, los análisis de DRX mostraron que las calcinas reaccionaron casi por completo, siendo sus fases principales Mo , CaMoO_4 y CaS . En cambio, en el rango de 700°C a 800°C, aún se observaron las fases iniciales de MoS_2 y CaO . Sin embargo, a temperaturas superiores a 900°C, además de CaMoO_4 se observó trióxido de molibdeno.

En temperaturas entre 700°C y 900°C, a 900 °C, y tiempo de tostación de 120 minutos y razón molar MoS_2 : CaO de 1:3, se observó mayor conversión de molibdenita.

La razón molar resultó ser un factor crítico en las operaciones de tostación. En experimentos con una razón MoS_2 : CaO de 1:2,67, los productos de tostación fueron solamente CaMoO_4 y CaS . En cambio, al trabajar con un exceso de CaO (razón de 1:3), se identificó la fase de molibdeno metálico.

El CaO demostró ser un desulfurante eficaz, ya que permitió fijar el azufre como un compuesto-sólido (CaS) reduciendo el riesgo de formación de gases tóxicos $\text{SO}_{2(g)}$. Se encontró que la producción de molibdeno y molibdato de calcio ocurre según la reacción:



ABSTRACT

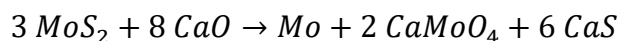
The feasibility of roasting MoS_2 in the presence of CaO was studied in an inert atmosphere to produce soluble molybdenum compounds as a novel alternative processing route. Experiments were conducted varying the molar ratio of the MoS_2 : CaO mixture (1:2, 1:2,67 and 1:3), the operating temperature (ranging from 700 °C to 1150 °C), and the roasting time (from 10 to 145 minutes). The phases present in the raw materials and final products were characterized using X-ray diffraction (XRD). The extent of conversion was determined through chemical analysis by dissolving the products and quantifying molybdenum via atomic absorption spectroscopy.

Temperature was one of the most influential factors in the roasting process. Under inert atmosphere at 900 °C, XRD analysis revealed that the calcines reacted almost completely, with the main phases being metallic Mo , CaMoO_4 , and CaS . In contrast, at 700-800 °C, unreacted MoS_2 and CaO were still observed. However, at temperatures above 900 °C, molybdenum trioxide (MoO_3) was also detected alongside CaMoO_4 .

At temperatures between 700 °C and 900 °C, the highest conversion of molybdenite was observed at 900 °C with a roasting time of 120 minutes and a molar ratio of MoS_2 : CaO of 1:3.

The molar ratio was identified as a critical factor in the roasting behavior. In experiments with a MoS_2 : CaO ratio of 1:2,67, only CaMoO_4 and CaS were observed in the roasted products. In contrast, when using an excess of CaO (1:3 ratio), the presence of metallic molybdenum was detected.

CaO proved to be an effective desulfurizing agent, as it enabled sulfur to be fixed in solid form as CaS , thereby minimizing the risk of toxic $\text{SO}_{2(g)}$ gas formation. The formation of molybdenum metal and calcium molybdate followed the reaction:



ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción	1
1.2 Hipótesis.....	2
1.3 Objetivo general	2
1.4 Objetivos específicos.....	2
Capítulo 2: Antecedentes Bibliográficos	4
2.1 Aspectos termodinámicos de tostación de MoS_2	6
Capítulo 3: Trabajo Experimental	11
3.1 Materiales	11
3.2 Equipos experimentales.....	11
3.3 Preparación de muestras.....	13
3.4 Procedimiento experimental.....	14
Capítulo 4: Resultados Experimentales	15
4.1 Tostación de mezclas de MoS_2 - CaO	15
4.2 Pruebas preliminares	15
4.3 Efecto de variación de temperatura	16
4.4 Efecto de tiempo de reacción en los productos de reacción.	19
4.5 Experimentos con variación en la razón de MoS_2 : CaO	21
4.6 Disolución de producto de tostación	22
4.6.1 Análisis por absorción atómica.....	22
4.7 Determinación de la reacción global	25
Capítulo 5: Conclusiones.....	27
Referencias	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de áreas de predominancia en el sistema Mo- S- O.....	9
Figura 2. Difractograma de MoS_2	11
Figura 3. Configuración del Sistema Experimental.....	12
Figura 4. DRX de tostación en ambiente inerte a 700 °C, por 60 minutos, razón de $MoS_2:CaO$ de 1:3.....	15
Figura 5. DRX de tostación en ambiente inerte a 1150 °C, por 45 minutos, a una razón de $MoS_2:CaO$ de 1:2,67.....	16
Figura 6. DRX de tostación en ambiente inerte a 900 °C, por 120 minutos, a una razón de $MoS_2:CaO$ de 1:3.....	18
Figura 7. DRX de tostación en ambiente inerte a 1000 °C, por 120 minutos, razón de $MoS_2:CaO$ de 1:3.....	19
Figura 8. DRX de experimentos en ambiente inerte a 1000 °C, por 90 y 120 minutos, a una razón de $MoS_2:CaO$ de 1:2,67.....	20
Figura 9. DRX de experimentos MM1 y DY20.	21
Figura 10. Conversión de molibdenita en los experimentos de tostación basado en la disolución de molibdato de calcio. Condiciones: razón de $MoS_2:CaO$ de 1:3, temperatura 750 °C-900 °C y tiempos de disolución.	23
Figura 11. DRX de residuos de disolución calcina obtenida a 900 ° C, por 120 minutos, y $MoS_2:CaO$ de 1:3.....	24
Figura 12. DRX de los residuos de disolución de productos de tostación en ambiente inerte a 900 °C, por 145 minutos, a una razón de $MoS_2:CaO$ de 1:3.	25

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Constantes de equilibrio, energía libre de Gibbs y entalpía para la oxidación de MoS_2 en ambiente oxidante a 700 °C.	7
Tabla 2. Constantes de equilibrio, energía libre de Gibbs y entalpía para la reducción de MoS_2 en ambiente inerte a 700 °C.	8
Tabla 3. Mezcla $MoS_2: CaO$ a 1:2,67.	13
Tabla 4. Mezcla $MoS_2: CaO$ a 1:2.	13
Tabla 5. Mezcla $MoS_2: CaO$ a 1:3.	13
Tabla 6. Condiciones experimentales: efecto de la temperatura.....	17
Tabla 7. Condiciones experimentales: efecto del tiempo.	19
Tabla 8. Condiciones experimentales: efecto de la razón molar $MoS_2: CaO$	21
Tabla 9. Resultados de análisis químicos para los experimentos de tostación.	23

Nomenclatura

2θ o 2θ = ángulo de difracción (2θ , el ángulo entre los haces incidente y difractado) en rayos X.

CC = moles de MoS_2 presentes en concentrado.

Counts = intensidad de la señal difractada en rayos X.

m_x = masa del compuesto.

$m_{x_{teórico}}$ = masa del compuesto teórico respecto con la reacción global.

$MoS_2:CaO$ = razón entre los moles de MoS_2 puro y los moles de CaO .

n_x = moles del compuesto.

$n_{x_{teórico}}$ = moles del compuesto teóricos respecto con la reacción global

PM_x = peso molecular del compuesto.

PA_x = peso atómico del elemento.

ΔG = energía libre de Gibbs.

$\Delta w_{máx}$ = variación de masa máxima (calcina completamente reaccionada).

$\Delta w_{teórico}$ = variación de masa máxima teórica respecto con la reacción global.

$\frac{\Delta w_{máx}}{\Delta w_{teórico}}$ = fracción reaccionada de O_2 en un tiempo t .

DRX = difracción de rayos X.

Capítulo 1: Introducción

El molibdeno es un metal que no se encuentra en su forma pura en la naturaleza. Sus principales minerales son la molibdenita (MoS_2), que corresponde a su forma sulfurada, y los óxidos powellita (CaMoO_4) y wulfenita (PbMoO_4). Entre estos minerales, la molibdenita es la principal fuente para la extracción comercial del molibdeno. La molibdenita se encuentra en la naturaleza comúnmente asociada a otros sulfuros como la calcopirita, la covelina y la calcosina, presentes en un rango de concentraciones pequeñas. El método de separación de la molibdenita desde los concentrados de cobre es por medio de flotación.

Las propiedades más destacadas del molibdeno incluyen su elevado punto de fusión, que supera en más de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ al del hierro, y su baja expansión al someterse a altas temperaturas. Estas características hacen que el molibdeno sea un material ideal para la fabricación de distintas aleaciones ferrosas más resistentes a la corrosión y el desgaste mecánico.

La molibdenita destaca a nivel nacional por su relevancia económica. En 2022, la producción de molibdeno en Chile alcanzó aproximadamente 46 mil toneladas, lo que representó una disminución del 8 % en comparación con el año 2021 [3]. Chile exporta principalmente concentrados de molibdenita y óxido de molibdeno, mientras que los productos metálicos se comercializan en menor medida. Además, Chile ocupa el segundo lugar entre los mayores productores de molibdeno a nivel mundial, siendo superado únicamente por China [2].

El procesamiento del molibdeno en la industria metalúrgica para obtener molibdeno metálico se realiza mediante procesos pirometalúrgicos de tostación, purificación y reducción. La tostación oxidante, que se lleva a cabo a temperaturas entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $650\text{ }^\circ\text{C}$, convierte el concentrado de MoS_2 a su forma oxidada, para obtener MoO_3 de grado técnico. Después de purificación el trióxido de molibdeno va a un proceso de reducción con hidrógeno para producir molibdeno metálico.

Durante la tostación, el azufre presente en la molibdenita se transforma en dióxido de azufre ($\text{SO}_{2(g)}$), el cual contribuye significativamente a la contaminación atmosférica con $\text{SO}_{2(g)}$ al ambiente, actuando como precursor de la lluvia ácida. Además, la emisión de $\text{SO}_{2(g)}$ durante la operación es una preocupación ambiental debido a sus efectos nocivos en el ecosistema.

Los procesos de oxidación de sulfuros metálicos, en general, producen una considerable emisión de dióxido de azufre ($\text{SO}_{2(g)}$), lo que ha llevado a la implementación de normas ambientales más estrictas en Chile, como el Decreto Supremo N.º 28/2013. Esta norma exige que las fundiciones capten al menos el 95% de sus emisiones de $\text{SO}_{2(g)}$ para mitigar su impacto ambiental y la salud pública.

Como respuesta, la industria ha invertido en tecnologías de mitigación, incluyendo plantas de ácido sulfúrico que convierten el $\text{SO}_{2(g)}$ en un subproducto comercializable, aunque su viabilidad económica depende de la demanda de ácido sulfúrico. Adicionalmente, algunas instalaciones han optado por adoptar tecnologías más limpias, mientras que otras se han visto obligadas a cerrar debido a la imposibilidad de cumplir con las regulaciones.

Un proceso alternativo para eliminar la formación de dióxido de azufre ($\text{SO}_{2(g)}$) consiste en implementar procesos de tostación controlados para transformar el $\text{SO}_{2(g)}$ producido a compuestos que no contaminan. Entre estas alternativas destaca el uso de agentes desulfurantes, como el óxido de calcio (CaO), comúnmente conocido como cal, para captar el azufre del $\text{SO}_{2(g)}$ en los gases, como sulfato de calcio. De esta manera lograr disminuir la contaminación ambiental con $\text{SO}_{2(g)}$.

1.2 Hipótesis

La tostación de molibdenita usando óxido de calcio como agente captador de azufre, elimina la formación $\text{SO}_{2(g)}$ y permite la obtención directa de productos comerciales del molibdeno.

1.3 Objetivo general

El presente proyecto de memoria de título tiene como objetivo general estudiar una alternativa para producir molibdeno, por tostación de mezclas de MoS_2 con CaO para eliminar la formación de dióxido de azufre.

1.4 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general los objetivos específicos fueron:

- Analizar el efecto de la temperatura de tostación entre 600 °C y 1200 °C sobre las fases formadas.
- Determinar el impacto de la razón molar MoS_2 : CaO en el desarrollo de fases sólidas.

- Evaluar el efecto del tiempo de operación sobre el avance de la reacción entre MoS_2 y CaO .

Capítulo 2: Antecedentes Bibliográficos

En la revisión de investigaciones previas respecto al tema, se encontraron estudios relacionados con la reducción carbotérmica de MoS_2 en presencia de CaO para producir molibdeno sin producción de gas $\text{SO}_{2(g)}$ [1], y escasos estudios sobre la tostación de MoS_2 utilizando CaO . Estos trabajos demostraron que la reducción de sulfuros metálicos en presencia de CaO es viable tanto desde el punto de vista termodinámico como desde la perspectiva de la cinética química sin contaminación ambiental con $\text{SO}_{2(g)}$.

En la década de 1970, Habashi y Dugdale [5] propusieron por primera vez la reducción directa de sulfuros metálicos con hidrógeno en presencia de óxido de calcio para minerales sulfurados, como la molibdenita. En sus estudios, reportaron que el óxido de calcio (CaO) facilitó también significativamente la reducción de la molibdenita con hidrógeno. Observaron que, en pruebas a 800°C durante una hora, indicaron que en ausencia de CaO el calentamiento de la molibdenita en presencia de hidrógeno solo eliminó trazas de azufre, mientras que, bajo las mismas condiciones con la adición de CaO , se logró la eliminación de aproximadamente el 40% del azufre.

Este método se caracteriza por generar exclusivamente agua como producto gaseoso de la reacción, lo que implica una operación libre de problemas de contaminación por emisiones gaseosas de azufre, ya que el sulfuro es reducido al metal, libera $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, el cual reacciona con el CaO , para fijar el azufre finalmente como CaS . Además, se ha identificado que los productos de reducción dependían directamente de la cantidad de CaO añadida.

En 1993, Prasad, Mankhand y Rao [4] estudiaron la reducción directa de la molibdenita (MoS_2) en presencia de cal (CaO). Sus investigaciones demostraron que la adición de CaO mejora significativamente las tasas de reducción de MoS_2 mediante hidrógeno ($\text{H}_{2(g)}$), monóxido de carbono (CO) y carbono (C). En particular, el estudio sobre la reducción directa de un concentrado de molibdenita de alto grado con $\text{H}_{2(g)}$ o CO , informó que la adición de CaO puede incrementar las tasas de reducción hasta en dos órdenes de magnitud, además de reducir la emisión de azufre en los gases de escape a niveles muy bajos. La reducción con cal es un proceso complejo que ocurre a través de una serie de reacciones sucesivas y paralelas. Concluyeron que la reducción de la molibdenita con CaO en presencia de

hidrógeno es más favorable que la reducción con monóxido de carbono, debido a complicaciones asociadas con la carburación del producto metálico.

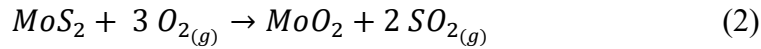
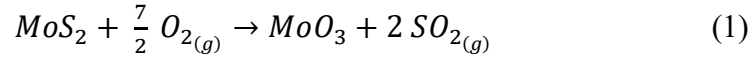
En 1997, R. Padilla, M.C. Ruiz y H.Y. Sohn [6] propusieron la reducción directa de la molibdenita (MoS_2) con carbono en presencia de CaO . Sus estudios indicaron que la reducción directa de MoS_2 con carbón no es termodinámicamente viable entre $700\text{ }^\circ\text{C}$ y $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Además, observaron que las mezclas MoS_2 - CaO son inestables y reaccionan principalmente para formar CaMoO_4 y CaS . Aunque determinaron que, a temperaturas de 1200°C , con una relación molar de $\text{MoS}_2 : \text{C} : \text{CaO}$ de 1:2:2, es posible alcanzar conversiones completas de MoS_2 en menos de 20 minutos, produciendo una mezcla de Mo , Mo_2C y CaS , mientras que el CaO actúa como desulfurante, estabilizando el azufre como CaS y evitándose la generación de gases tóxicos.

Hasta la fecha, las investigaciones en este campo se han limitado a escala de laboratorio. No obstante, debido a su potencial tecnológico, recomiendan llevar a cabo estudios de escalamiento para evaluar la producción de molibdeno metálico o su carburo mediante la reducción con CaO . El estudio también evaluó las ventajas y desventajas de los distintos agentes reductores, destacando que el uso de CaO ofrece beneficios como menor costo, mayor seguridad y facilidad de operación. Sin embargo, aún existen desafíos técnicos para optimizar el proceso y maximizar la eficiencia en la producción de molibdeno metálico.

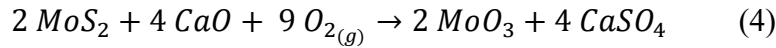
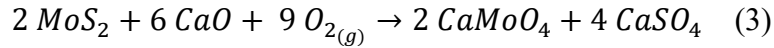
2.1 Aspectos termodinámicos de tostación de MoS_2

El comportamiento de la molibdenita (MoS_2) en ambiente oxidante ha sido estudiado durante muchos años, debido a su importancia en el proceso productivo del molibdeno. Se postula que la oxidación del MoS_2 implica la formación de MoO_2 como un primer paso, seguido de la oxidación a MoO_3 [1].

La oxidación de la molibdenita en ambiente oxidante ocurre según las siguientes reacciones:



Mientras que la oxidación de molibdenita en presencia de CaO se puede escribir como:



La probabilidad termodinámica de que estas reacciones (1) - (4) ocurran es muy alta según se puede observar por los datos termodinámicos que se muestran en la Tabla 1. Como se observa en la tabla, todas las reacciones presentan valores de ΔG° negativos. Estos datos proporcionan información sobre la viabilidad termodinámica de la reacción en temperaturas de tostación.

En la práctica industrial, la tostación de molibdenita con aire se efectúa en horno de pisos múltiples, que es el horno más utilizado. Este horno consta de varios niveles en los que el material avanza gradualmente de un piso a otro. Durante el proceso, los concentrados de molibdenita se desplazan de arriba hacia abajo, en sentido contrario a una corriente de aire caliente y gases que ingresan desde la parte inferior del horno. Gracias a la disposición en múltiples niveles, se logra una oxidación progresiva del sulfuro. Además, los sistemas de desulfuración, como las plantas de ácido sulfúrico, contribuyen a la eliminación parcial del dióxido de azufre presente en los gases efluentes del tostador.

Tabla 1. Constantes de equilibrio, energía libre de Gibbs y entalpía para la oxidación de MoS_2 en ambiente oxidante a 700 °C.

N° Reacción	Reacción	Constante de Equilibrio	Energía libre de	
			Gibbs (kcal)	Entalpía (kcal)
1	$\frac{2}{7} MoS_2 + O_{2(g)} \rightarrow \frac{2}{7} MoO_3 + \frac{4}{7} SO_{2(g)}$	$1,56 \times 10^{13}$	-58,742	-72,299
2	$\frac{1}{3} MoS_2 + O_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{3} MoO_2 + \frac{2}{3} SO_{2(g)}$	$6,36 \times 10^{13}$	-61,457	-72,113
3	$MoS_2 + 3 CaO + \frac{9}{2} O_{2(g)} \rightarrow CaMoO_4 + 2 CaSO_4$	$5,73 \times 10^{80}$	-359,569	-527,832
4	$MoS_2 + 2 CaO + \frac{9}{2} O_{2(g)} \rightarrow MoO_3 + 2 CaSO_4$	$4,21 \times 10^{71}$	-318,897	-489,276

Dada la disponibilidad de los reactivos y las condiciones ambientales, todas las reacciones descritas pueden ocurrir. Al comparar las reacciones (1) y (2), los valores presentados en la Tabla 1 indican que, en un ambiente oxidante, la reacción (2) predomina sobre la reacción (1).

En procesos industriales, la operación se lleva a cabo en un ambiente con un exceso de oxígeno, lo que permite que la oxidación avance completamente hasta la formación de MoO_3 . El exceso de aire asegura una oxidación completa y evita la presencia de sulfuros residuales.

En un proceso industrial, la oxidación de la molibdenita para la formación de trióxido de molibdeno se lleva a cabo a temperaturas máximas de 650 °C. Si la temperatura operativa fuese superior, surgiría un problema adicional: el trióxido de molibdeno (MoO_3) posee una alta presión de vapor y tiende a sublimar a temperaturas superiores a 900-950 °C, lo que podría ocasionar pérdidas de molibdeno en el proceso.

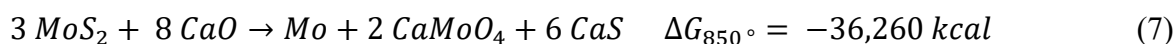
Basados en evidencias experimentales, Padilla, Ruiz y Sohn [6] formularon las siguientes reacciones de tostación de la molibdenita con CaO en ambiente inerte:

Tabla 2. Constantes de equilibrio, energía libre de Gibbs y entalpía para la reducción de MoS_2 en ambiente inerte a 700 °C.

N°	Reacción	Constante de Equilibrio	ΔG° (kcal)	ΔH° (kcal)
5	$3 MoS_2 + 6 CaO \rightarrow 3 MoO_2 + 6 CaS$	$2,37 \times 10^1$	-6,117	9,314
6	$3 MoO_2 + 2 CaO \rightarrow 2 CaMoO_4 + Mo$	$5,66 \times 10^5$	-25,614	-12,202

Es posible observar, que según los datos termodinámicos proporcionados en la Tabla 2, que ambas reacciones son termodinámicamente viables según los valores de la constante de equilibrio y energía libre de Gibbs mostrados. La incorporación del óxido de calcio (CaO) muestra que el azufre queda fijado como CaS, evitando la contaminación ambiental con $SO_{2(g)}$.

Sumando las reacciones (5) y (6) se obtiene la siguiente reacción global [6]:



Esta reacción planteada por Padilla et al. [6], muestra una alternativa de producción de molibdeno sin producción de $SO_{2(g)}$, evitando la contaminación ambiental. Por lo tanto, esta memoria se centra en el estudio de esta reacción.

A continuación, se presenta un diagrama de predominancia para el sistema Mo- S- O, en el cual la presión parcial del dióxido de azufre ($P_{SO_{2(g)}}$ entre 0 atm y 10^{-20} atm) (eje Y) y la presión parcial de oxígeno ($PO_{2(g)}$ entre 0 atm y 10^{-20} atm) (eje X) se consideran como variables, mientras que la temperatura es constante fija, a 850 ° C.

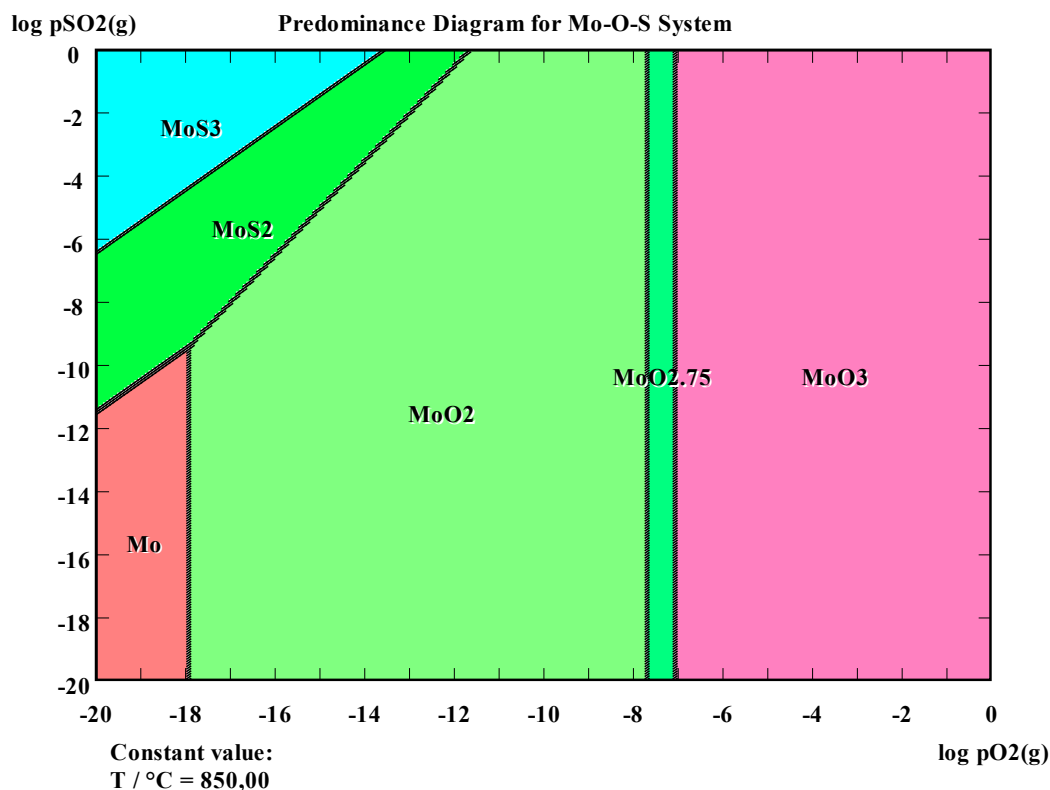


Figura 1. Diagrama de áreas de predominancia en el sistema Mo- S- O.

Esta figura muestra el diagrama de predominancia de fases del sistema Mo- S- O, donde se observa la presencia dominante del molibdeno metálico y distintos óxidos y sulfuros de molibdeno, en equilibrio con la presión parcial de oxígeno y azufre disponible en el sistema.

En la zona rosada del diagrama, correspondiente a un ambiente fuertemente oxidante, el compuesto predominante es el trióxido de molibdeno (MoO_3). Este óxido se forma en todo el rango de presión de $p\text{SO}_{2(\text{g})}$ mostrado en la figura y presiones de oxígeno ($p\text{O}_{2(\text{g})}$) en el rango de $1 \cdot 10^{-7}$ atm. Por otro lado, en la zona roja ubicada en la parte inferior izquierda del diagrama, se encuentra la región de estabilidad del molibdeno metálico (Mo). Su formación está restringida a condiciones muy específicas: presiones parciales de oxígeno extremadamente bajas, inferiores a 10^{-18} atm y presiones parciales de dióxido de azufre extremadamente bajas, inferiores a 10^{-10} atm. Estas condiciones son críticas para procesos que buscan la producción de Mo metálico a partir de precursores como MoS_2 .

Por encima de la zona de predominancia del molibdeno metálico se encuentra la región correspondiente al sulfuro de molibdeno (MoS_2), identificada en color verde. Esta fase comienza a aparecer a medida que se incrementa la presión parcial del dióxido de azufre.

Por lo expuesto en antecedentes bibliográficos y termodinámicos, en esta memoria se estudió un método alternativo para producir molibdeno metálico sin generar $\text{SO}_{2(g)}$ por tostación de mezclas de molibdenita con óxido de calcio.

Capítulo 3: Trabajo Experimental

3.1 Materiales

Para las pruebas de tostación, se utilizaron muestras de molibdenita pura, distribuido por Merck y óxido de calcio (CaO) por Sigma-Aldrich. Los gases utilizados fueron nitrógeno de grado ultrapuro distribuidos por Indura S.A. La molibdenita se analizó por difracción de rayos X (DRX), y los resultados se muestran en la Figura 2.

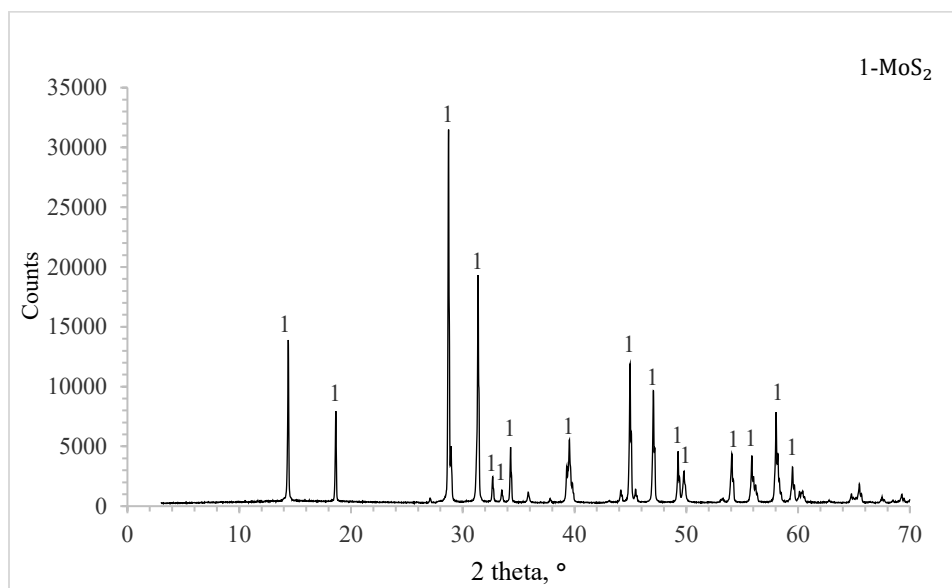


Figura 2. Difractograma de MoS_2 .

Se observa en la Figura 2 que la molibdenita era esencialmente pura.

3.2 Equipos experimentales

Los experimentos de tostación se realizaron en un horno horizontal de tubo marca Nabertherm, modelo RS 80/300/13, con un rango de operación de hasta 1300 °C. Este equipo cuenta con un tubo de acero inoxidable de 2,5 pulgadas de diámetro interior y está conectado a su respectivo controlador de temperatura. Dicho controlador dispone de tres sistemas de regulación independientes, cada uno correspondiente a una de las tres zonas de control del horno.

En uno de los extremos del tubo del horno se instaló una entrada para la inyección de gases y la inserción de una navicilla con la muestra. En el extremo opuesto, se incorporó una salida para la evacuación de gases y una termocupla para la medición de la temperatura de reacción.

El gas de salida atravesaba un sistema de neutralización de $\text{SO}_{2(g)}$, diseñado específicamente para el proceso, mediante un matraz Kitasato con una solución acuosa de NaOH. Además, en cada extremo del tubo del horno se instaló un intercambiador de calor conectado a una fuente de agua, con el fin de evitar un exceso de calentamiento del tubo de reacción para prevenir el deterioro de las tapas del tubo de reacción. El equipo descrito se muestra esquemáticamente en la Figura 3.

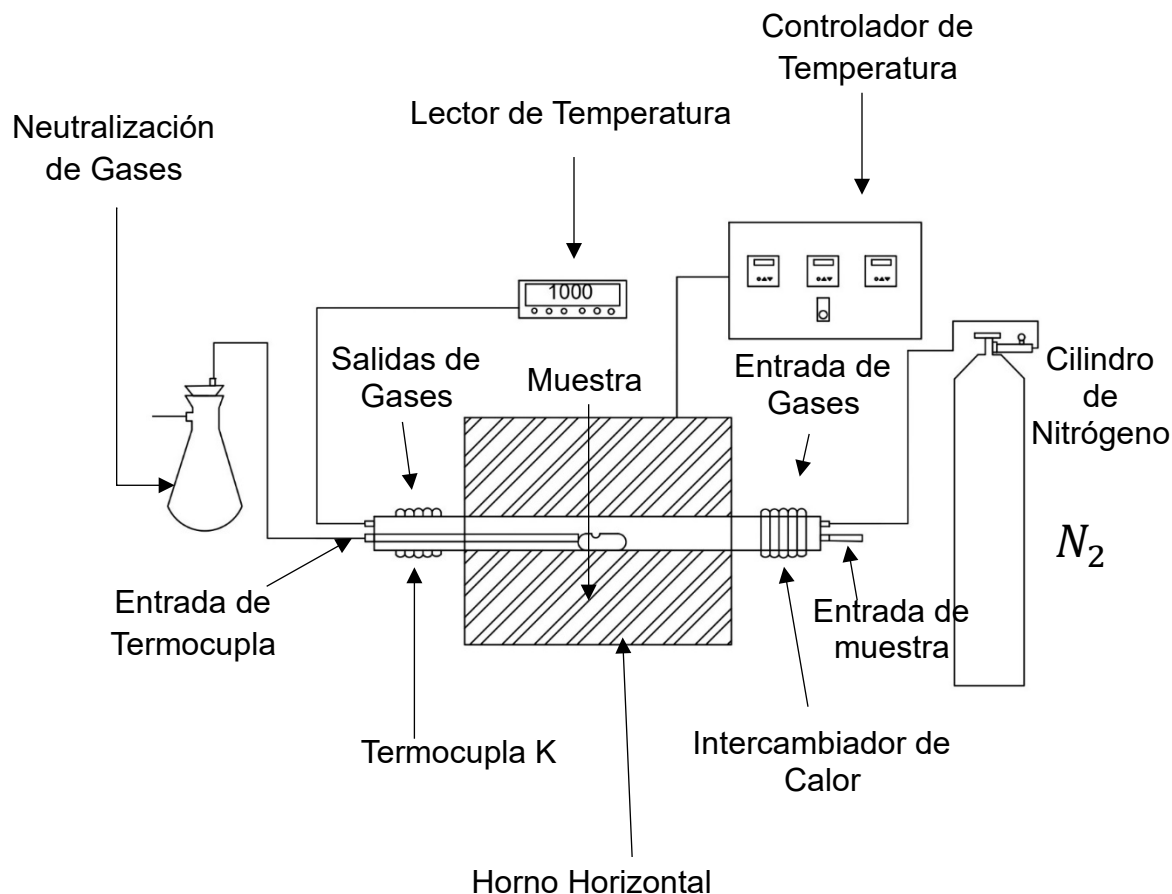


Figura 3. Configuración del Sistema Experimental.

El control de temperaturas se realizaba con un lector Digi-Sense Scanning, el cual registraba la temperatura real dentro del horno mediante una termocupla tipo K. Para el registro de los pesos en los experimentos, se utilizó una balanza Mettler Toledo, modelo ML204.

3.3 Preparación de muestras

Debido a las características de los reactivos utilizados, fue necesario realizar un tratamiento térmico previo a su uso con el fin de eliminar la humedad presente especialmente humedad absorbida por CaO.

3.3.1 Preparación de las muestras para los experimentos

Con los reactivos libres de humedad, se procedió a pesar cada uno de los reactivos para preparar una mezcla homogénea según la razón molar $\text{MoS}_2:\text{CaO}$ especificada para cada experimento. Una vez pesados, se mezclaron en un mortero para obtener una mezcla homogénea de color gris.

Inicialmente, se prepararon mezclas en las razones molares $\text{MoS}_2:\text{CaO} = 1:2$ y $1:3$. Los cálculos correspondientes se detallan en el anexo A.1. Los porcentajes en masa utilizados para las mezclas en los experimentos fueron aquellas correspondientes a las razones molares $1:2,67$, $1:2$ y $1:3$, las cuales se presentan en las Tablas 3, 4 y 5, respectivamente.

Tabla 3. Mezcla $\text{MoS}_2:\text{CaO}$ a $1:2,67$.

Reactivo	Moles	% Masa
MoS_2	1	51,7037
CaO	2,67	48,2963

Tabla 4. Mezcla $\text{MoS}_2:\text{CaO}$ a $1:2$.

Reactivo	Moles	% Masa
MoS_2	1	58,8037
CaO	2	41,1963

Tabla 5. Mezcla $\text{MoS}_2:\text{CaO}$ a $1:3$.

Reactivo	Moles	% Masa
MoS_2	1	48,7600
CaO	3	51,2400

3.4 Procedimiento experimental

Todos los experimentos realizados fueron estandarizados de tal manera que las pruebas puedan ser reproducibles y se obtengan los mismos resultados.

El proceso comienza con el encendido del controlador. Primero, se activa el interruptor principal para suministrar corriente, lo que energiza los controladores y permite la visualización de la temperatura interna del horno. Simultáneamente, se habilita el flujo de agua hacia los enfriadores de calor. Posteriormente, utilizando el controlador, se selecciona la temperatura de trabajo y se procede a encender el horno. A continuación, se inyectaba nitrógeno a un flujo de 0,2 L/min durante el tiempo suficiente con el objetivo de eliminar el oxígeno presente en el horno, creando así un ambiente inerte dentro del tubo de reacción. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se verifica nuevamente la hermeticidad del horno mediante un burbujeo en el matraz de control.

Una vez completadas estas tareas preliminares, se pesaba un 1 g de muestra en un crisol y se destapaba uno de los extremos del tubo y se introducía la navicilla junto con el crisol en la parte refrigerada del tubo de reacción por aproximadamente 5 minutos como tiempo de precalentamiento. Luego, el crisol se trasladaba al centro del horno, específicamente a la zona de reacción, a la temperatura y tiempo predeterminados para cada experimento. Al finalizar el tiempo establecido, el crisol se retiraba hacia la zona exterior del tubo y se dejaba reposar durante 5 minutos adicionales como medida de enfriamiento para evitar reacciones no deseadas. Transcurrido este tiempo, se retiraba el tapón del tubo y se extraía la calcina resultante, y se almacenaba en un recipiente de vidrio hermético, y finalmente se guardaba en el desecador. Posteriormente, las muestras se pesaban y se caracterizan mediante difracción de rayos X.

Capítulo 4: Resultados Experimentales

4.1 Tostación de mezclas de MoS_2 - CaO

Los experimentos se llevaron a cabo en un horno horizontal operado en atmósfera inerte, considerando como variables de estudio el tiempo de reacción, la temperatura de operación y la razón molar entre molibdenita (MoS_2) y óxido de calcio (CaO).

4.2 Pruebas preliminares

En una etapa preliminar, se evaluó la interacción entre MoS_2 y CaO mediante difracción de rayos X (DRX). A continuación, se presentan los resultados de análisis de DRX correspondiente a la muestra E6, obtenida a $700\text{ }^\circ\text{C}$, con una razón molar MoS_2 : CaO de 1:3 y un tiempo de tratamiento de 60 minutos, mostrados en la Figura 4.

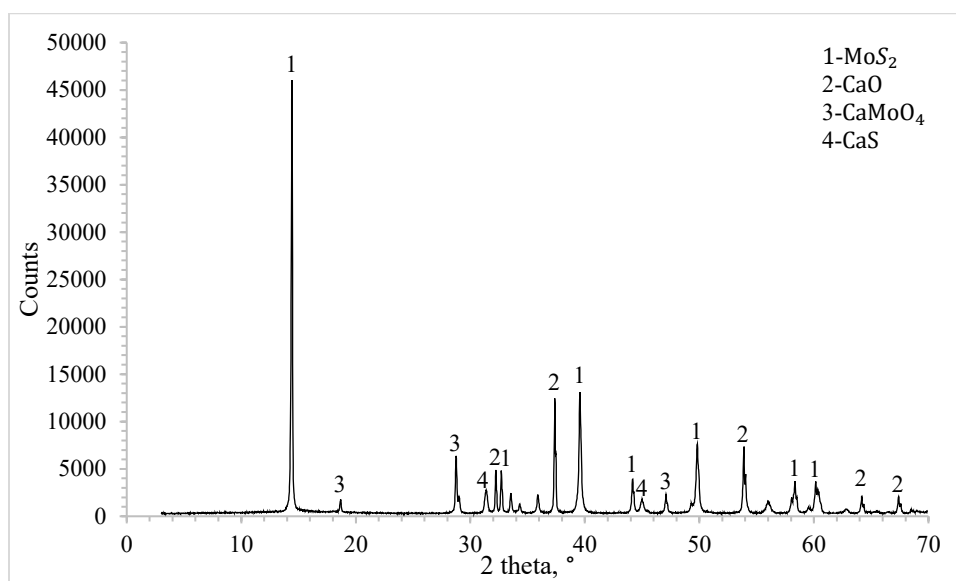


Figura 4. DRX de tostación en ambiente inerte a $700\text{ }^\circ\text{C}$, por 60 minutos, razón de MoS_2 : CaO de 1:3.

En esta Figura 4, bajo las condiciones mostradas, en la calcina se detectaron señales correspondientes a molibdato de calcio (CaMoO_4), producto de la reacción de MoS_2 y CaO . Además, la calcina presenta señales atribuibles a la presencia de molibdenita sin reaccionar. Esto indica que, a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y con 60 minutos de tratamiento, no se logró una conversión completa de la molibdenita. Estos resultados permiten identificar que las condiciones evaluadas no fueron suficientes para alcanzar una transformación completa del sulfuro de

molibdeno. Esta observación permite delimitar el comportamiento del sistema a temperaturas moderadas y establecer puntos de referencia para posteriores ajustes experimentales.

Adicionalmente, se ejecutó un experimento preliminar a una temperatura superior, de 1150 °C, en el experimento se utilizó una mezcla con razón de MoS_2 : CaO en una proporción molar de 1:2,67, a una temperatura de 1150 °C y un tiempo de tratamiento de 45 minutos. Los resultados de los análisis por DRX se presentan en la Figura 5, donde se muestran las fases obtenidas bajo estas condiciones.

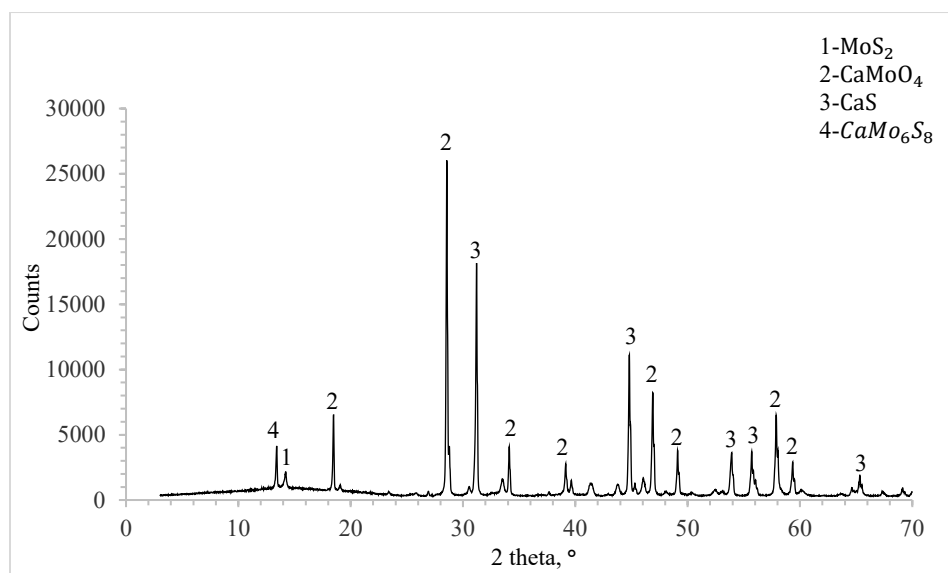


Figura 5. DRX de tostación en ambiente inerte a 1150 °C, por 45 minutos, a una razón de MoS_2 : CaO de 1:2,67.

En la Figura 5 se observa la presencia de CaMoO_4 y CaMo_6S_8 como productos formados a partir de la reacción entre los reactivos iniciales. Además, se detecta la formación de CaS , lo que indica una desulfuración parcial efectiva. A diferencia del experimento previo, en este caso el azufre no se incorpora únicamente como sulfuro de calcio (CaS), sino que también forma parte del complejo sulfuromolibdato de calcio (CaMo_6S_8), lo que evidencia una ruta de reacción alternativa bajo las condiciones evaluadas.

4.3 Efecto de variación de temperatura

En los experimentos realizados que se muestran a continuación, se estudió el efecto de la temperatura, mientras que se mantuvo constante la proporción molar de MoS_2 : CaO , y el

tiempo de operación. Las condiciones de los experimentos se detallan a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones experimentales: efecto de la temperatura.

Experimento	Temperatura °C	Tiempo min	Razón $MoS_2:CaO$	Masa Inicial, g	Masa Final, g	% Variación masa
DY19	1000	120	1:3	0,9875	0,9717	1,6
DY22	900	120	1:3	0,9913	0,9877	0,3632
FP14	850	120	1:3	1,9903	1,9875	0,1407
DY18	800	120	1:3	0,9938	0,9916	0,2214
FP19	750	120	1:3	2,0173	2,0034	0,689
DY4	700	120	1:3	0,9982	0,9837	1,4526

Para estos experimentos, se utilizó una mezcla de molibdenita y óxido de calcio en una proporción molar de 1:3. Esta razón se mantuvo constante en estas pruebas, al igual que el tiempo de reacción de 120 minutos. La variable experimental modificada fue la temperatura, que se evaluó de 700 °C a 1000 °C.

En los experimentos que se analizaron por difracción de rayos X del producto calcinado permitieron identificar las fases formadas. Los resultados de DRX de experimentos se presentan en las figuras 6 y 7, donde se observan diferencias en las fases obtenidas en función de la temperatura de tostación.

En todos los experimentos, se registró una leve pérdida de masa en las calcinas del orden de 1–2%. Esta disminución podría estar relacionada con la presencia de humedad, posiblemente adsorbida por el CaO durante la manipulación previa al ingreso al horno. Este comportamiento se observa en la Tabla 6. No se detectó un aumento de masa que sugiriera una oxidación de los sulfuros. Estos resultados respaldan la condición de hermeticidad del sistema, asegurando que las reacciones ocurrieron exclusivamente entre los compuestos inicialmente presentes.

A continuación, se presentan los resultados de DRX correspondientes a la muestra DY22, obtenida a 900 °C, con una razón molar $MoS_2:CaO$ de 1:3 y un tiempo de tratamiento de 120 minutos:

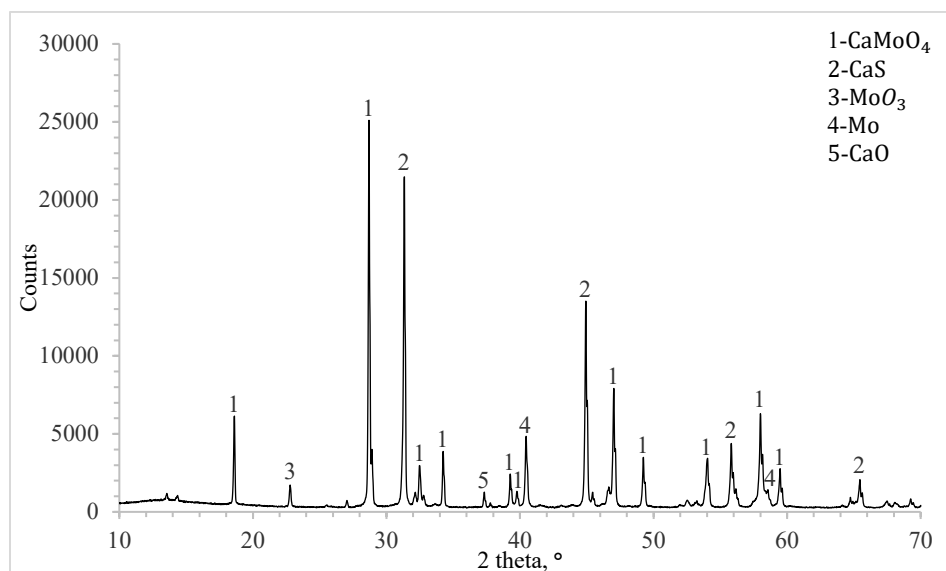


Figura 6. DRX de tostación en ambiente inerte a 900 °C, por 120 minutos, a una razón de MoS_2 : CaO de 1:3.

En la Figura 6, correspondiente a la muestra DY22, se observa la transformación de la molibdenita (MoS_2), presentando un comportamiento similar al del experimento anterior E6. En este caso, se identificaron fases correspondientes a molibdato de calcio (CaMoO_4), molibdeno metálico (Mo) y trióxido de molibdeno (MoO_3), lo que podría indicar una mayor evolución de la reacción bajo estas condiciones de temperatura (900 °C) y tiempo de tratamiento (120 minutos). A pesar del avance observado, se detectó óxido de calcio (CaO) probablemente sin reaccionar, debido a que se está trabajando en exceso a la estequiometría.

A diferencia de la muestra E6, en la cual no se detectó molibdeno metálico, en esta muestra sí se observó la presencia de dicha fase a 900 °C y tiempos de tratamiento de 120 minutos.

A continuación, se presentan los resultados de DRX correspondientes a la muestra DY19, obtenida a 1000 °C, con una razón molar MoS_2 : CaO de 1:3 y un tiempo de tratamiento de 120 minutos:

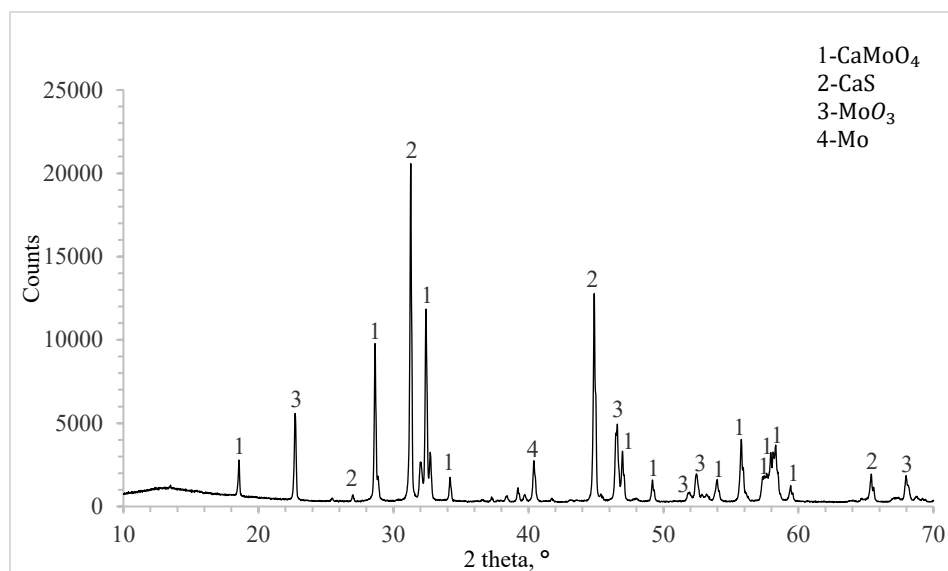


Figura 7. DRX de tostación en ambiente inerte a 1000 °C, por 120 minutos, razón de $MoS_2:CaO$ de 1:3.

En esta figura se puede identificar molibdato de calcio, molibdeno metálico y trióxido de molibdeno, todos ellos derivados de la transformación de la molibdenita bajo las condiciones evaluadas a 1000 °C. La ausencia de señales correspondientes a los reactivos iniciales indica que, en estas condiciones, la conversión de la molibdenita es prácticamente completa. Asimismo, los resultados muestran que el azufre presente en el sistema se encuentra completamente fijado en forma de CaS, una fase sólida que no genera emisiones gaseosas de dióxido de azufre ($SO_{2(g)}$). A diferencia del experimento realizado a 1150 °C (Figura 5), donde el azufre se incorpora tanto en CaS como en el complejo $CaMo_6S_8$, a 1000 °C solo se detecta la formación de sulfuro de calcio como producto de desulfuración.

4.4 Efecto de tiempo de reacción en los productos de reacción.

Las condiciones de los experimentos se detallan a continuación en la Tabla 7:

Tabla 7. Condiciones experimentales: efecto del tiempo.

Experimento	Temperatura, °C	Tiempo min	Razón $MoS_2:CaO$	Masa Inicial, g	Masa Final, g
MM1	1000	120	1:2,67	1,0333	0,9551
MM2	1000	90	1:2,67	1,0458	0,9779

Los resultados obtenidos a través de análisis por difracción de rayos X se presentan en las Figura 8, correspondiente a los experimentos a 1000 °C con una razón molar MoS_2 : CaO de 1:2,67 con un tiempo de 90 y 120 minutos en la Figura 9:

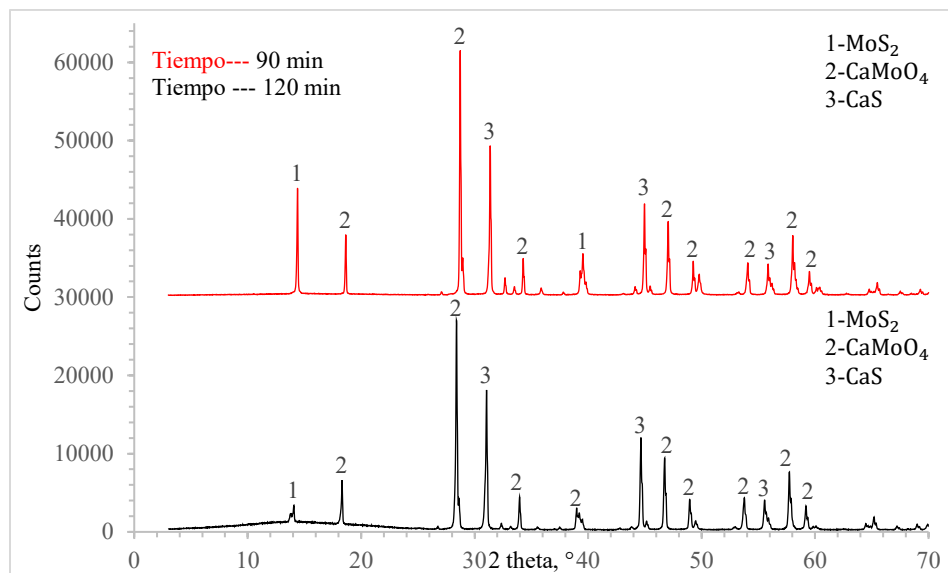


Figura 8. DRX de experimentos en ambiente inerte a 1000 °C, por 90 y 120 minutos, a una razón de MoS_2 : CaO de 1:2,67.

En la Figura 8 se comparan los difractogramas de dos experimentos realizados a la misma temperatura, pero con diferentes tiempos de tostación. En ambos casos se identifican las mismas fases, con señales principales coincidentes, entre las que destaca la presencia de molibdato de calcio, sulfuro de calcio y molibdenita como remanentes, lo que indica que la conversión no fue completa bajo ninguna de las condiciones evaluadas. Sin embargo, la menor intensidad de la señal asociada a MoS_2 en el experimento con mayor tiempo sugiere un mayor grado de avance de la reacción. No se detectó formación de molibdeno metálico (Mo), lo que sugiere que las etapas de reducción no se completaron en los tiempos estudiados.

Asimismo, no se observaron señales de óxido de calcio (CaO) sin reaccionar, lo que indica su consumo completo durante el proceso. La persistencia de MoS_2 , junto con la ausencia de CaO libre, sugiere que el CaO actuó como reactivo limitante.

En comparación con el experimento DY19, realizado bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo, se aprecia que la razón molar entre MoS_2 y CaO que tiene un efecto

significativo en el grado de avance de la reacción, puesto que molibdeno no se produce a estas condiciones de operación.

4.5 Experimentos con variación en la razón de MoS_2 : CaO

Los experimentos se detallan a continuación:

Tabla 8. Condiciones experimentales: efecto de la razón molar MoS_2 : CaO .

Experimento	Temperatura, °C	Tiempo, min	Razón MoS_2 : CaO	Masa Inicial, g	Masa Final, g
MM1	1000	120	1:2,67	1,0333	0,9551
DY19	1000	120	1:3	0,9959	0,9825

A continuación, se presentan los resultados de DRX de la muestra MM1, correspondiente al experimento a 1000 °C con una razón molar MoS_2 : CaO de 1:2,67 con un tiempo de 120 minutos y de la muestra DY20, correspondiente al experimento a 1000 °C con una razón molar MoS_2 : CaO de 1:3 con un tiempo de 120:

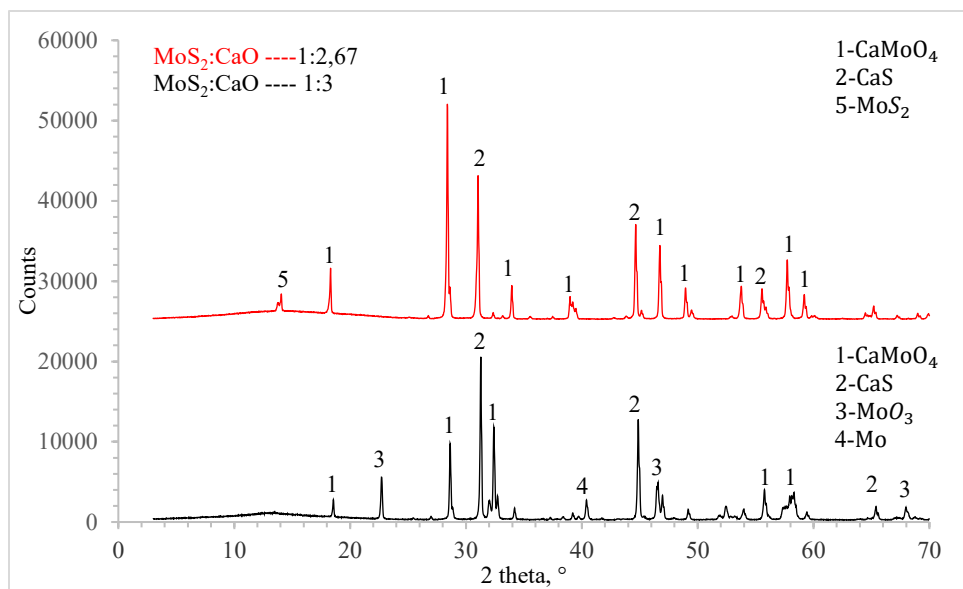


Figura 9. DRX de experimentos MM1 y DY20.

En la Figura 9, que compara las fases obtenidas en ambos experimentos con diferentes razones molares de MoS_2 : CaO , se observa que las fases principales son bastante similares. Ambas muestras contienen molibdato de calcio (CaMoO_4) y sulfuro de calcio (CaS), lo que

confirma la oxidación de la molibdenita y la transformación completa del óxido de calcio en sulfuro de calcio.

No obstante, las muestras difieren significativamente en un aspecto clave. Con una razón molar de MoS_2 : CaO de 1:3, se observa la formación de molibdeno metálico, identificable en el difractograma a un ángulo 2θ de aproximadamente $40,5^\circ$. En cambio, al trabajar con una razón molar MoS_2 : CaO de 1:2,67, no se detecta molibdeno metálico,

Estos datos sugieren que, aunque las condiciones de temperatura y tiempo son adecuadas, la insuficiencia de CaO impide que la reacción avance por completo, dejando fases iniciales sin transformar.

4.6 Disolución de producto de tostación

Para determinar la conversión de la reacción de tostación se disolvieron los productos de tostación en un equipo de laboratorio estándar. El procedimiento consistió en disolver la calcina obtenida en 100 ml de una solución acuosa de HCl con concentración de 2.0 M, a una temperatura de 50°C , durante 60 minutos, con una agitación constante de 360 rpm. Transcurrido los 60 min se procedió a la separación de los residuos sólidos por filtración para aforar la solución acuosa con agua destilada hasta obtener un volumen de 250 ml. Este procedimiento se repitió en todos los experimentos de disolución.

De la solución final obtenida, se extrajo una muestra de 100 ml, para análisis químico por absorción atómica.

4.6.1 Análisis por absorción atómica

El avance de la reacción se calculó usando el análisis químico de la disolución ácida de los productos de tostación.

Los resultados de análisis químico de los productos de tostación se muestran en la Tabla 9 y también la conversión X. La cantidad de molibdeno disuelto mostrado en la tabla corresponde a molibdeno disuelto de molibdato de calcio, el cual es el único compuesto soluble en la solución ácida usado en los experimentos. Los resultados de conversión se muestran a continuación en la Figura 10:

Tabla 9. Resultados de análisis químicos para los experimentos de tostación.

Experimento	Temperatura, °C	Tiempo (minutos)	Análisis químico (mg)	Mo disuelto (gr)	Conversión, X
FP0	900	0	0	0	0
FP1	900	10	178,00	0,0445	0,2280
FP2	900	30	276,00	0,0690	0,3533
FP3	900	60	325,02	0,0812	0,4134
FP4	900	120	345,38	0,0863	0,4376
FP6	750	0	0	0	0
FP7	750	10	104,91	0,0262	0,1335
FP8	750	30	196,862	0,0492	0,2474
FP9	750	60	275,432	0,0688	0,3487
FP10	750	120	305,7325	0,0764	0,3904
FP16	800	0	0	0	0
FP17	800	10	100,322	0,0201	0,1012
FP18	800	30	251	0,0627	0,3181
FP19	800	60	377,21	0,0754	0,3869
FP20	800	120	410	0,0820	0,4202

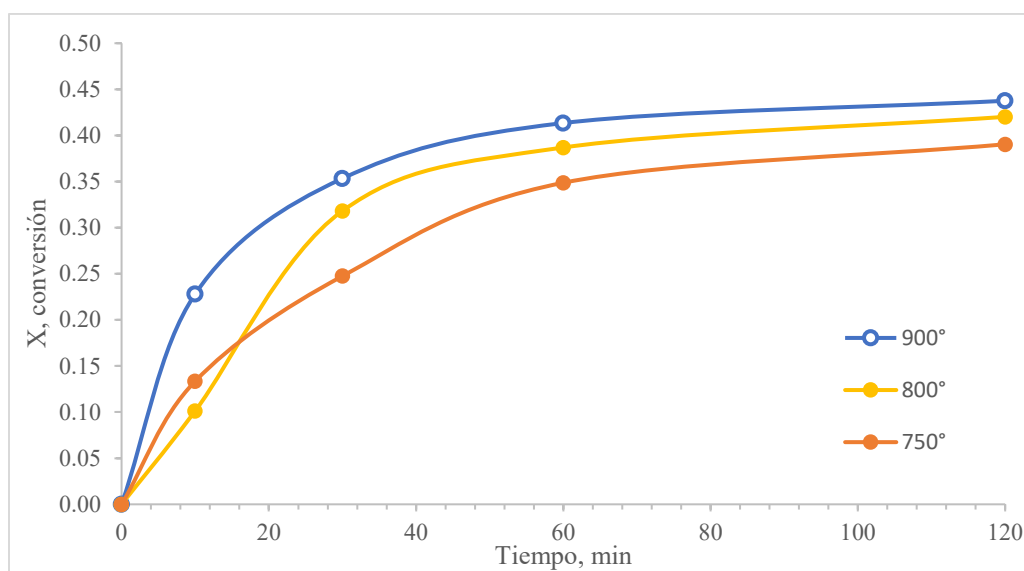


Figura 10. Conversión de molibdenita en los experimentos de tostación basado en la disolución de molibdato de calcio. Condiciones: razón de $MoS_2:CaO$ de 1:3, temperatura 750 °C-900 °C y tiempos de disolución.

En esta figura, se observa la conversión de molibdenita calculada con respecto a la disolución de molibdato de calcio en función de tiempo y conversión de la disolución, comparando a distintas temperaturas.

La máxima conversión de molibdenita obtenida fue de 0,44, a un tiempo de 120 minutos, a una temperatura de 900 °C. Este valor de conversión sugiere que la conversión de molibdenita no es completa o que la disolución del molibdato no fue completa en las condiciones de lixiviación ácida utilizada, esto puede atribuirse también a la presencia de molibdeno presente en otras fases amorfas no lixiviables con HCl, como se va a mostrar a continuación en los resultados de DRX de residuos de lixiviación, lo que indicaría una conversión incompleta. Adicionalmente, se encontró en los productos de tostación la formación de compuestos no estequiométricos y/o amorfas como CaMo_6S_8 , que contienen molibdeno, pero no son detectables mediante DRX ni solubles bajo las condiciones de lixiviación empleada.

A continuación, se presentan los resultados de DRX de los residuos de disolución de la muestra DY22, correspondiente al experimento de tostación 900 °C con una razón molar $\text{MoS}_2:\text{CaO}$ de 1:3 con un tiempo de 120 minutos:

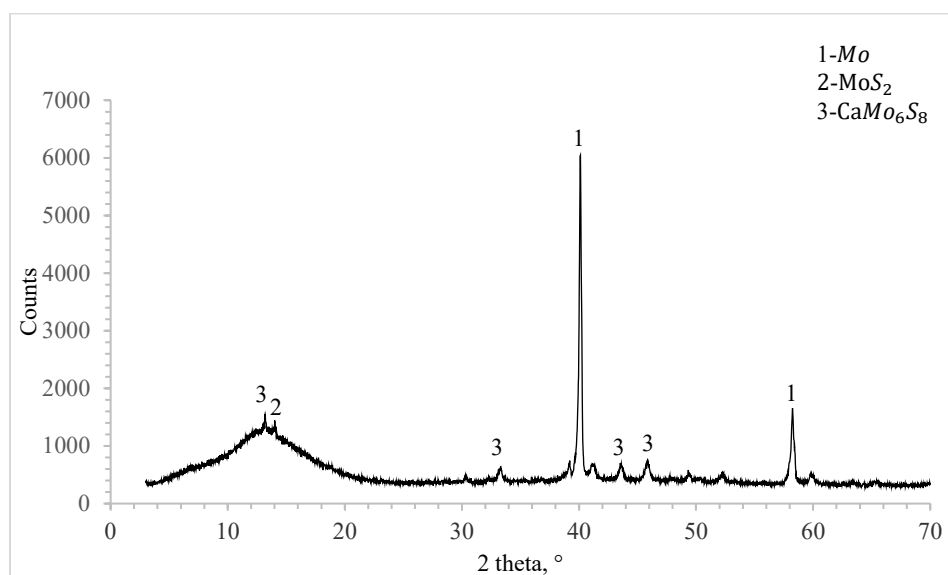


Figura 11. DRX de residuos de disolución calcina obtenida a 900 ° C, por 120 minutos, y $\text{MoS}_2:\text{CaO}$ de 1:3.

En la Figura 11, se observa la presencia de molibdeno y el sulfuro de molibdeno-calcio. Adicionalmente, se detecta la presencia del reactivo principal, MoS_2 , lo cual indica que parte de la molibdenita no reaccionó. También se observa compuestos amorfos probablemente en etapa de transformación de fases.

A continuación, se presentan los resultados de DRX de la muestra DY23 de los residuos de disolución, correspondiente al experimento de tostación 900 °C con una razón molar MoS_2 :CaO de 1:3 con un tiempo de 145 minutos:

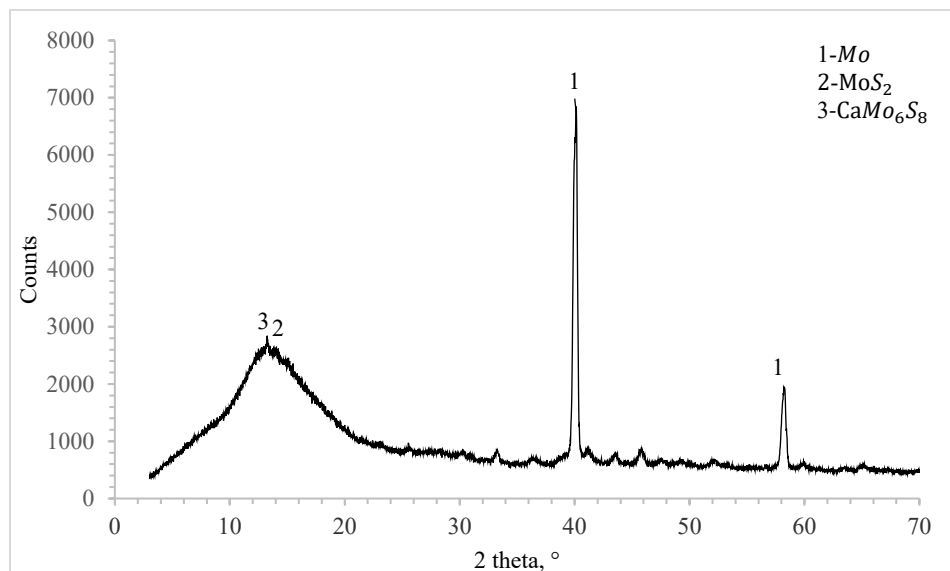
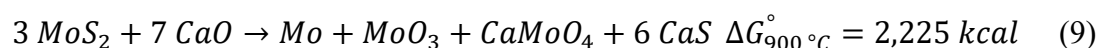
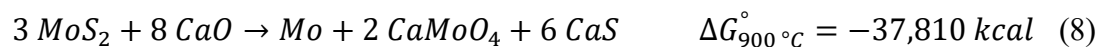
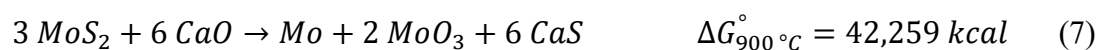


Figura 12. DRX de los residuos de disolución de productos de tostación en ambiente inerte a 900 °C, por 145 minutos, a una razón de MoS_2 :CaO de 1:3.

En la Figura 12 se observa un comportamiento similar a los resultados anteriores con señales de difracción correspondientes a molibdenita y CaMo_6S_8 en concordancia con lo observado en ensayos de disolución.

4.7 Determinación de la reacción global

Con base en los productos identificados experimentalmente en la calcina, se determinó que a 900 °C las fases presentes fueron Mo, CaMoO_4 , MoO_3 y CaS. Considerando estos resultados se evaluaron distintas reacciones globales posibles para describir la tostación de MoS_2 – CaO a 900 °C. Entre ellas, las siguientes reacciones son pertinentes:



Entre estas posibles reacciones, la reacción (8) presenta un $\Delta G_{900\text{ }^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ negativo ($-158,197\text{ kJ}$), lo que indica que es termodinámicamente favorable como ya se describió en el capítulo de Introducción, mientras que la reacción (9) es altamente improbable. Puesto que el análisis termodinámico es coherente con las fases observadas en los resultados experimentales de análisis de DRX de calcinas confirma que la reacción (8) es la reacción de transformación del MoS_2 en el proceso estudiado aquí.

Capítulo 5: Conclusiones

De los resultados experimentales del presente trabajo de tostación de molibdenita (MoS_2), se puede concluir lo siguiente:

- Se observó que la molibdenita reacciona inicialmente con CaO para formar molibdato de calcio (CaMoO_4), el cual se detectó en la calcina aun en tiempos cortos cerca de 10 minutos de tostación.
- El CaO demostró ser un desulfurante eficaz, ya que permitió la captura del azufre en un compuesto-sólido (CaS) reduciendo el riesgo de formación de gases tóxico $\text{SO}_{2(g)}$.
- Se determinó que la producción de molibdeno y molibdato de calcio ocurre según la reacción $3 \text{MoS}_2 + 8 \text{CaO} = 3 \text{Mo} + 2 \text{CaMoO}_4 + 6 \text{CaS}$ en temperaturas de 900 - 1000 °C.
- A 900 °C, y tiempo de tostación de 120 minutos y una razón molar $\text{MoS}_2:\text{CaO}$ de 1:3, se observó la mayor conversión de molibdenita.
- Se determinó que la razón molar de 1:3 (12 % exceso de CaO) es más adecuado para asegurar una conversión mayor de molibdenita.
- Los datos termodinámicos y experimentales mostraron que la reacción estudiada es una alternativa viable para producir Mo y CaMoO_4 sin contaminación ambiental.

Referencias

- [1] Chang, HQ., Zhang, GH. & Chou, KC. CaO-Assisted Carbothermal Reduction of MoS₂ to Synthesize Molybdenum Powder. *JOM* **73**, 2540–2548 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04719-6>
- [2] Comisión Chilena del Cobre (Cochilco). (2023, julio 11). *Informe mercado del molibdeno*. <https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Informe%20mercado%20del%20molibdeno%2011.07.2023.pdf>
- [3] Comisión Chilena del Cobre (Cochilco). (2023). *El molibdeno presentará un déficit de 162 mil toneladas por tercer año consecutivo*. Guía Minera de Chile. Recuperado el 7 de enero de 2025, de <https://www.guiaminera.cl/cochilco-el-molibdeno-presentara-un-deficit-de-162-mil-toneladas-por-tercer-ano-consecutivo/>
- [4] P.M Prasad, T.Y. Mankhand, and P. Suryaprakash Rao, *Miner. Eng* **6**, 857(1993)
- [5] Habashi F. & Dugdale R. (1973). “The reduction of sulfide minerals by hydrogen in the presence of lime”. *Metallurgical Transactions*, Vol. 4, Pág. 1865-1871.
- [6] Padilla, Ruiz, Sohn y H.R. (1997). “Reduction of molybdenite with carbon in the presence of lime”. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28B: 265-274. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0093-4>

Anexo

Cálculo del porcentaje de masa para una razón molar de 1:2,67, 1:3 y 1:2, utilizando reactivos que no contienen volátiles:

Datos:

$$PM_{MoS_2} = 160,060 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CaO} = 56,079 \frac{g}{mol}$$

Para 1gr de muestra con una razón molar de 1:2,67 se tiene:

$$m_{total} = n_{MoS_2} * PM_{MoS_2} + \frac{8}{3} n_{MoS_2} * PM_{CaO}$$

$$m_{total} = n_{MoS_2} * \left(160,060 \frac{g}{mol} + \frac{8}{3} * 56,079 \frac{g}{mol} \right)$$

$$1 \text{ gr} = n_{MoS_2} * 309,604 \frac{g}{mol}$$

$$n_{MoS_2} = \frac{1}{309,604} \text{ mol}$$

Finalmente, se tiene:

$$n_{MoS_2} = 0,00323 \text{ mol}$$

Ahora para calcular las masas de MoS_2 y CaO :

$$m_{MoS_2} = n_{MoS_2} * PM_{MoS_2}$$

$$m_{MoS_2} = 0,00323 \text{ mol} * 160,060 \frac{g}{mol} = 0,5169 \text{ g}$$

$$m_{CaO} = \frac{8}{3} n_{MoS_2} * PM_{CaO}$$

$$m_{CaO} = \left(\frac{8}{3} * 0,00323 \text{ mol} \right) * 56,079 \frac{g}{mol} = 0,4829 \text{ g}$$

Para 1gr de muestra con una razón molar de 1:3 se tiene:

$$m_{total} = n_{MoS_2} * PM_{MoS_2} + 3 n_{MoS_2} * PM_{CaO}$$

$$m_{total} = n_{MoS_2} * \left(160,060 \frac{g}{mol} + 3 * 56,079 \frac{g}{mol} \right)$$

$$1 \text{ gr} = n_{\text{MoS}_2} * 328,297 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{MoS}_2} = \frac{1}{328,297} \text{ mol}$$

Finalmente se tiene:

$$n_{\text{MoS}_2} = 0,00304 \text{ mol}$$

Ahora para calcular las masas de MoS_2 y CaO :

$$m_{\text{MoS}_2} = n_{\text{MoS}_2} * PM_{\text{MoS}_2}$$

$$m_{\text{MoS}_2} = 0,00304 \text{ mol} * 160,060 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,4875 \text{ g}$$

$$m_{\text{CaO}} = 3n_{\text{MoS}_2} * PM_{\text{CaO}}$$

$$m_{\text{CaO}} = (3 * 0,00304 \text{ mol}) * 56,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,5125 \text{ g}$$

Para 1gr de muestra con una razón molar de 1:2 se tiene:

$$m_{\text{total}} = n_{\text{MoS}_2} * PM_{\text{MoS}_2} + 2 n_{\text{MoS}_2} * PM_{\text{CaO}}$$

$$m_{\text{total}} = n_{\text{MoS}_2} * \left(160,060 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 2 * 56,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

$$1 \text{ gr} = n_{\text{MoS}_2} * 272,218 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n_{\text{MoS}_2} = \frac{1}{272,218} \text{ mol}$$

Finalmente se tiene:

$$n_{\text{MoS}_2} = 0,00367 \text{ mol}$$

Cálculo de las masas de MoS_2 y CaO :

$$m_{\text{MoS}_2} = n_{\text{MoS}_2} * PM_{\text{MoS}_2}$$

$$m_{\text{MoS}_2} = 0,00367 \text{ mol} * 160,060 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,5884 \text{ g}$$

$$m_{\text{CaO}} = 2 n_{\text{MoS}_2} * PM_{\text{CaO}}$$

$$m_{CaO} = (2 * 0,00367 \text{ mol}) * 56,079 \frac{g}{mol} = 0,4116 \text{ g}$$

A continuación, se detalla el cálculo de la conversión para experimentos de tostación, razón molar de 1:3, para 10 minutos, a 900°C, utilizando reactivos que no contienen volátiles:

Datos para FP1, correspondiente a 10 minutos:

$$PM_{Mo} = 95,94 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{MoS_2} = 160,060 \frac{g}{mol}$$

$$Masa \text{ a lixiviar}_{MoS_2+CaO} = 1,00139 \text{ g}$$

$$Análisis \text{ químico}_{FP1} = 178,00 \frac{mg}{L}$$

$$Solución \text{ lixivante}_{FP1} = 250 \text{ ml}$$

Para calcular la cantidad de *Mo* en la mezcla se tiene:

$$Masa \text{ a lixiviar}_{MoS_2} = \frac{Masa \text{ a lixiviar}_{MoS_2+CaO} * \% MoS_2}{100}$$

$$Masa \text{ inicial}_{MoS_2} = \frac{1,00139 \text{ g} * 48,75}{100} = 0,4882 \text{ g}$$

$$Masa \text{ inicial}_{Mo} = Masa \text{ inicial}_{MoS_2} * \frac{PM_{Mo}}{PM_{MoS_2}}$$

$$Masa \text{ inicial}_{Mo} = 0,4882 \text{ g} * \frac{95,94 \frac{g}{mol}}{160,060 \frac{g}{mol}} = 0,2926 \text{ g}$$

Para calcular el *Mo* presente en $CaMoO_4$ de la calcina, el cual se va a lixiviar se tiene:

$$Masa \text{ Mo}_{CaMoO_4} = Masa \text{ inicial}_{MoS_2} * \frac{2 * PM_{Mo}}{3 * PM_{MoS_2}}$$

$$Masa \text{ Mo}_{CaMoO_4} = 0,4882 \text{ g} * \frac{2 * 95,94 \frac{g}{mol}}{3 * 160,060 \frac{g}{mol}} = 0,1951 \text{ g}$$

Con los resultados entregados por análisis químico, se calcula el molibdeno extraído desde el molibdato:

$$Masa Mo_{disuelto} = Analisis\ quimico_{FP1} * Solución\ lixivante_{FP1} * \frac{1\ L}{1000\ ml} * \frac{1\ Kg}{1000\ g}$$

$$Masa Mo_{disuelto} = 178,00 \frac{mg}{L} * 250\ ml * \frac{1\ L}{1000\ ml} * \frac{1\ g}{1000\ mg} = 0,0445\ g$$

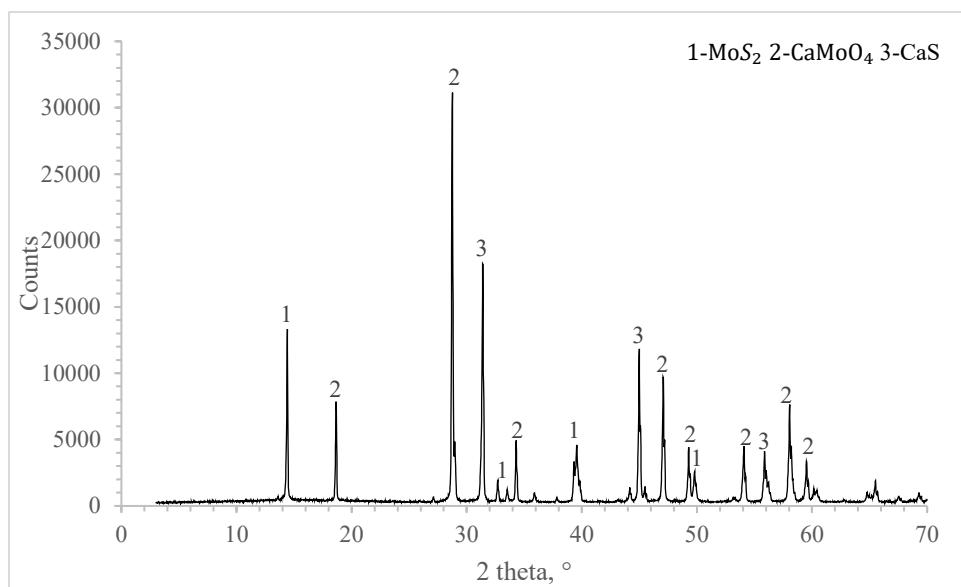
La conversión del molibdeno extraído desde el molibdato para 10 minutos se usó la siguiente expresión.

$$Conversión, X = \frac{Masa\ Mo_{disuelto}}{Masa\ Mo_{CaMoO_4}}$$

$$Conversión, X = \frac{0,0445\ g}{0,1951\ g} = 0,2281$$

A continuación, se presentan otros DRX de otros experimentos a otras condiciones de operación.

A continuación, se presentan los resultados de DRX de la muestra BMM4, correspondiente al experimento a 1100 °C con una razón molar $MoS_2:CaO$ de 1:2,67 con un tiempo de 60 minutos:



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

Título: TOSTACIÓN DE MoS_2 con CaO SIN PRODUCCIÓN DE SO_2
Nombre Memorista: Tihare Mildred Neira Astete

Modalidad	Investigación	Profesor(es) Patrocinante(s)	
Concepto		Prof. Rafael Padilla D. Prof. Oscar Jerez R.	
Calificación			
Fecha	14.08.2025		
Prof. Froilán Vergara G.			
		Institución: Universidad de Concepción, Departamento de Ingeniería Metalúrgica	

Comisión (Nombre y Firma)	
Prof. Víctor Parra S.	Prof. Fernando Parada L.

Resumen
Se evaluó la factibilidad técnica de la tostación de MoS_2 con CaO en atmósfera inerte para obtener compuestos de molibdeno solubles. Se realizaron ensayos variando la razón molar MoS_2: CaO (1:2, 1:2,67 y 1:3), la temperatura (700 °C-1150 °C) y el tiempo (10-145 min). La caracterización de fases se efectuó mediante difracción de rayos X (DRX) y el análisis químico por absorción atómica. La temperatura fue determinante: a 900 °C se logró una reacción casi completa, con fases principales Mo, $CaMoO_4$ y CaS, a 700 °C-800 °C persistieron MoS_2 y CaO sin reaccionar, y por sobre 900 °C se detectó MoO_3. Con 900 °C, 120 min y razón 1:3 se obtuvo la mayor conversión de molibdenita. La razón molar influyó significativamente. Con 1:2,67 se formaron únicamente $CaMoO_4$ y CaS, mientras que con exceso de CaO (1:3) se detectó Mo metálico. El CaO actuó como desulfurante eficaz, fijando el azufre como CaS y evitando la generación de $SO_{2(g)}$. Los resultados indican que la reacción principal es: $3 MoS_2 + 8 CaO \rightarrow Mo + 2 CaMoO_4 + 6 CaS$