



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

“Molienda de Óxidos Suaves”

TRABAJO DE
INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

P.D.I.I. Javier Amado Islas Chávez.

DIRECTOR: DR. JAIME GUERRERO PAZ



Mineral de la Reforma, Hidalgo 2008

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	V
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN.....	2
OBJETIVO	3
METAS.....	3
JUSTIFICACIÓN.....	3
CAPÍTULO 1	4
Marco conceptual	4
1.1 Trióxido de molibdeno	4
1.2 Características de los polvos	4
1.3 Clasificación de los polvos de acuerdo a su tamaño	5
1.4 Clasificación de polvos de acuerdo a su uso en la molienda.....	6
1.5 Métodos de Obtención de Polvos	6
1.6 Molienda.....	7
1.6.1 Objetivos de la molienda.....	8
1.6.2 Parámetros de molienda	9
1.6.2.1 Velocidad del molino	9
1.6.2.2 Medios de molienda	10
1.6.2.2.1. La superficie de las bolas	10
1.6.2.2.2 Determinación del tamaño máximo de bola.....	10
1.6.2.2.3 Determinación de la carga y distribución de tamaño de bola	11
1.6.2.3 Relación Volumen Bolas/Polvo. (RVB/P).....	12
1.7 Mecanismos del proceso de molienda.....	13
CAPÍTULO 2	15
Antecedentes.....	15
CAPÍTULO 3	16
Experimentación.....	16

3.1 Materia prima	16
3.2 Equipo Experimental	16
3.2.1 Molino horizontal	16
3.2.2 Mesa de rodillos	17
3.2.3 Balanza analítica.....	17
3.3 Equipo de caracterización.....	18
3.3.1 Analizador de tamaño de partícula (ATP).....	18
3.3.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB)	18
3.3.3 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	19
3.4 Desarrollo experimental	20
3.4.1 Descripción de la molienda	21
3.4.2 Descripción de la Caracterización	22
3.4.2.1 Análisis de tamaño de partícula (ATP)	22
3.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	23
3.4.2.3. Análisis de contenido de Fe (EDS)	23
CAPÍTULO 4	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
4.1 Determinación de condiciones efectivas de molienda para polvo de MoO ₃ (RVB/P y tiempo de molienda)	24
4.2 Determinación del grado de contaminación de hierro en el polvo de MoO ₃ durante la molienda	30
4.3 Refinamiento de tamaño de partícula de MoO ₂ usando una RVB/P > 124	31
4.4 Refinamiento de tamaño de partícula de MoO ₃ + XMoO ₂ (X = 25, 50 y 75% vol.) usando una RVB/P > 90	32
Temas de estudio surgidos del presente trabajo	37
Glosario	38
Referencias	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Clasificación de tipo de materiales de acuerdo a su uso en la molienda	6
Tabla 1.1 Clasificación de polvos por su tamaño de acuerdo con el autor Ralph H. Hershberger. [4].....	5
Tabla 1.2 Aplicación de los polvos metálicos finos de mayor comercialización fabricados por atomización. [4]	5
Tabla 1.3 Distribución de tamaños de bolas de acero para la molienda. [9].....	12
Tabla 1.4 Cálculo de la masa del polvo a moler.	13
Tabla 3.1 Valores de IR utilizados para MoO ₃ y MoO ₂ y las mezclas. [13].....	22
Tabla 4.1 Análisis químico obtenido por EDS en polvo de MoO ₃ inicial y molido.	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Molino horizontal de bolas.	17
Figura 3.2. Mesa de rodillos para molino de bolas.	17
Figura 3.3 Balanza analítica.	17
Figura 3.4 Analizador de tamaño de partícula.	18
Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido.	18
Figura 3.6 Microscopio electrónico de trasmisión.	19
Figura 3.7 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	20
Figura 3.8 Descripción del proceso de molienda.	21
Figura 4.1 Curvas de distribución de tamaño de partícula para polvos de MoO ₃ molidos por diferentes tiempos y a diferentes RVB/P's. Se muestra también la curva de distribución para el polvo sin moler (0 h).....	24
Figura 4.2 Curvas de distribución de frecuencia relativa acumulativa para polvos de MoO ₃ molidos por diferentes tiempos y con diferentes RVB/P's. El D50 se indica con líneas rectas solo para polvos molidos por 0.5 h y para polvos sin moler.	25
Figura 4.3 Curva de D50 contra tiempo de molienda para polvos molidos a diferentes RVB/P's.....	26
Figura 4.4 Curvas de distribución de tamaño de partícula para polvos de MoO ₃ molidos por diferentes tiempos y a una RVB/P de 112. Se muestra también la curva de distribución acumulativa [13].....	27
Figura 4.5. Micrografías obtenidas por MEB de polvo de MoO ₃ . A, B, C, D) polvo sin moler (0 h). Polvo de MoO ₃ molido a una RVB/P de 60: E) 0.5 h, F) 2 h,G) 4 h y H) 16 h.	28
Figura 4.6. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de trasmisión de polvo de MoO ₃ molido a una RVB/P de 90 por 4 h.....	29

Figura 4.7 Curvas de distribución de tamaño de partícula y de frecuencia relativa acumulativa para polvos de MoO₂ molidos por diferentes tiempos y a una RVB/P de 124. 31

Figura 4.8 Micrografías obtenidas por MEB de polvos de MoO₂ molidos a una RVBP de 124 y por diferentes tiempos, A y B) 0 h, C) 0.5 h, D) 16 h..... 32

Figura 4.9.- Curvas de distribución de tamaño de partícula para las mezclas de MoO₃ y MoO₂ en diferentes proporciones, molidos a una RVB/P de 90 por diferentes tiempos. Se muestran también las curvas de polvos sin moler..... 33

Figura 4.10.- Curvas de frecuencia relativa acumulativa de tamaño de partícula para las mezclas de MoO₃ y MoO₂ en diferentes proporciones, molidos a una RVB/P de 90 por diferentes tiempos. Se muestra también la curva de polvo sin moler de MoO₃. 34

Figura 4.11 fotomicrografías obtenidas por MEB de las mezclas MoO₃-75Vol% MoO₂. A y B) 0.5 hrs. C) 4 hrs. D) 16 hrs..... 35

Dedicatorias

La presente investigación está dedicada a aquellas personas que intervinieron de modo directo e indirecto durante mi superación personal y profesional.

En especial a mi familia:

A mi Mamá; Clemencia Chávez Trejo con mucho cariño quien me dio la oportunidad de vivir, y hoy ve reflejado todo su esfuerzo, amor e ilusión para convertirme en una persona de bien. Gracias por darme una gran familia. Gracias por todo.

A mis hermanos; Berna, Dommy, Chenko y Beto por haberme dado su apoyo y comprensión en todo momento. Pero sobre todo por el gran esfuerzo que hacen para salir adelante. Gracias.

A mi abuelita; Antonia Canales Juárez con mucho cariño a mi mamá quien me enseñó a luchar y alcanzar mis metas, por su apoyo y comprensión pero sobre todo por enseñarme a vivir. Gracias.

A mis tías; Vicenta Islas y Ma.Luisa Islas porque a lo largo de mi vida he tenido la dicha de conocer, su apoyo que ha sido importante en el logro de mis metas, muchas gracias.

A todos mis amigos (os); En especial a Lore por ser una gran persona, por tu amistad y cariño. Gracias.

Agradecimientos

Al Dr. Jaime Guerrero Paz; Por amistad, por los conocimientos que me ha regalado así como su comprensión y dedicación durante todo el tiempo que hemos trabajado juntos, y sobre todo por motivarme a seguir adelante. Gracias Doctor.

A todos y cada uno de los catedráticos; Que me transmitieron sus conocimientos, que aguantaron mis malas bromas pero eso no los detuvo a brindarme su amistad.

A los encargados de laboratorio; Que con su ayuda y análisis se pudo concluir este trabajo; Aurora que realizó análisis de muestras de ATP; a Juan que realizó las micrografías de MEB y análisis de EDS.

A los profesores que evaluaron esta tesis; Que con sus observaciones contribuyeron en el enriquecimiento del mismo.

A la U.A.E.H.; Por su participación en formar personas con visión de servir a la sociedad.

U.A.M. Iztapalapa.; Por su participación en el desarrollo de este trabajo.

A CONACYT; Por su apoyo a través del proyecto 46224-Y.

RESUMEN

El presente trabajo ha tenido difusión en el VI Congreso Nacional de Cristalografía en la ciudad de Guadalajara y en el 2° encuentro del Cuerpo Académico de Materiales en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ambos eventos celebrados durante el 2007.

La efectividad de la molienda se entiende en este trabajo como alcanzar el máximo refinamiento de tamaño de partícula y con la mínima contaminación de hierro proveniente de los medios de molienda. Se determinaron las condiciones efectivas de molienda tales como, la cantidad de polvo a moler así como el mínimo tiempo de molienda. Se utilizaron polvos de trióxido de Molibdeno (MoO_3), dióxido de Molibdeno (MoO_2) así como mezclas de ellos en diferentes proporciones. Se realizaron moliendas en molinos horizontales de bolas y a diferentes tiempos. Los polvos fueron caracterizados por medio de un analizador de tamaño de partícula basado en difracción láser, así como por medio de un microscopio electrónico de barrido con espectrómetro por dispersión de energía. También se utilizó un microscopio electrónico de transmisión.

Los resultados indicaron que la cantidad de polvo a moler, representada por la relación de volumen de bolas a volumen de polvo (RVB/P), debe ser igual o mayor que 60, así como un tiempo tan corto como 0.5 horas. El RVB/P máximo estudiado fue 150. El diámetro mediano de las distribuciones de tamaño de partícula de los polvos molidos osciló entre 1 y 4 μm . En el caso de la molienda de mezclas de ambos óxidos, se observó un fenómeno particular en el cual, la curva de distribución de tamaño de partícula muestra tres picos angostos y altos en lugar de una sola curva ancha y pequeña. Este tipo de curvas no se han reportado para polvos molidos.

En cuanto a contaminación de Fe en las moliendas mecánicas fue minúscula para todas las condiciones de procesamiento. Este hecho se debió principalmente a la naturaleza de un polvo suave, que evitan cualquier desgaste de los medios de molienda.

INTRODUCCIÓN

La molienda es el método primario para reducir el tamaño de partículas grandes y de partículas aglomeradas, método industrial con el cual es posible procesar polvos metálicos o cerámicos. Una de las principales desventajas de la molienda es la alta contaminación de Fe que introduce en los polvos. Sin embargo, este método presenta una gran ventaja como es la posibilidad de alcanzar una alta producción. La molienda puede llevarse a cabo en seco o en húmedo; la molienda en seco es la única que permite alear mecánicamente. Ambas permiten llevar a cabo reacciones químicas, refinar el tamaño de grano y el tamaño de partícula.

La molienda de óxidos ha sido ampliamente usada con el fin de disminuir el tamaño de partícula. Sin embargo, existen pocos trabajos reportados al respecto que se involucren con los parámetros de proceso de molienda de tales materiales. En el presente trabajo se estudian polvos de óxidos de molibdeno, lo que permitirá determinar las condiciones efectivas de molienda. Estos óxidos son considerados frágiles y suaves. Se espera que, las condiciones de molienda determinadas en este estudio, se puedan emplear para moler de manera efectiva otros polvos de características similares.

Por otro lado, es importante comentar que el MoO_3 es un material que tiene aplicaciones como catalizador y pigmento, además de que es la materia prima para obtener polvo de Mo (molibdeno metálico.) México es el cuarto productor a nivel mundial de mineral de Mo pero desafortunadamente en nuestro país todavía no se procesa industrialmente hasta obtener Molibdeno metálico. Se pretende que el presente trabajo contribuya en ese sentido.

Este trabajo está dividido en 4 capítulos, en el primero, denominado “Marco Conceptual”, se habla de las características básicas del polvo, su clasificación en tamaño, así como también de la forma y la microestructura de la partícula. También se describe a la molienda como método de refinamiento de tamaño de partícula así como las variables que intervienen en dicho proceso. En un segundo capítulo se mencionan los trabajos anteriores hechos en nuestra universidad sobre el tema. En el tercer capítulo se describe la metodología empleada en el presente trabajo, la cual consiste de realizar moliendas de polvos de MoO_3 a diferentes tiempos y variando los volúmenes de polvo. Esto se realiza con el fin de determinar el volumen efectivo de polvo así como el tiempo más corto de molienda en donde se obtiene el mínimo tamaño de partícula y mínima contaminación de Fe en los polvos molidos. Así, las condiciones efectivas de molienda encontradas para MoO_3 , son aplicadas para moler polvos de MoO_2 así como mezclas de ambos polvos en diferentes proporciones. Finalmente, se presentan y discuten los resultados además las conclusiones.

OBJETIVO

Determinar experimentalmente las condiciones efectivas de molienda (volumen de polvo y tiempo de molienda) de óxidos suaves con la finalidad de alcanzar el máximo refinamiento de tamaño de partícula y la mínima contaminación de Fe proveniente del desgaste de los medios de molienda.

METAS

- Determinar la relación efectiva volumen bolas/polvo para polvos de MoO_3 y MoO_2
- Determinar el mínimo tiempo posible donde es efectiva la molienda
- Determinar el efecto de usar mezclas MoO_3 y MoO_2 en diferentes proporciones en la efectividad de la molienda.

JUSTIFICACIÓN

Los resultados encontrados en el presente trabajo permitirán establecer las condiciones efectivas de molienda para polvos de óxidos suaves (materiales frágiles y suaves), esperando que tales resultados sirvan para moler de manera efectiva otros polvos de propiedades similares. Además, se profundiza en el conocimiento de los fenómenos que suceden en la molienda, lo cual no ha sido ampliamente reportado en trabajos de investigación.

CAPÍTULO 1

Marco conceptual

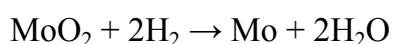
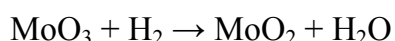
1.1 Trióxido de molibdeno

La molibdenita es el principal mineral de molibdeno, la cual tiene apariencia de grafito, teniendo color gris plomo y lustre metálico así como tacto grasoso. La dureza Mohs de la molibdenita es de 1, y su peso específico es de 4.75. La molibdenita es uno de los compuestos más importantes para la manufactura del trióxido de molibdeno (MoO_3), el cual se obtiene por calentamiento de la molibdenita al aire, con una dureza Mohs de 3.5. [1]

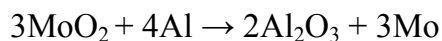
El MoO_3 es un sólido verde, el cual fue sintetizado por primera vez en 1802 por Sheele, 24 años después de que el molibdeno fuera descubierto. [2]

Su uso principal es como elemento aleante en aceros para aumentar la dureza y resistencia a la fractura.

El trióxido de molibdeno es la principal fuente para la obtención de molibdeno metálico. Se utiliza la reducción térmica con hidrógeno, observándose dos reacciones: [2]



También es posible utilizar otros agentes reductores tales como aluminio, denominándose proceso aluminio térmico. La reacción de reducción se muestra a continuación: [2]



1.2 Características de los polvos

Las propiedades de los productos fabricados en base a polvos, dependen en mucho de las características básicas del polvo mismo empleado como materia prima. Las características básicas del material inicial son el tamaño y la forma de la

partícula, la distribución de tamaño, así como su microestructura, aparte de la composición química y la pureza.

1.3 Clasificación de los polvos de acuerdo a su tamaño

Se encontraron dos clasificaciones en la literatura, la primera emplea tamices, Los polvos pueden clasificarse de acuerdo a intervalos de tamaño en clase de: tamaño tamiz y tamaño sub-tamiz. Aquellos que pertenecen a la clase de tamaño tamiz no pasan a través del tamiz 325. Los polvos clasificados con tamaño sub-tamiz pasan el tamiz 325. El tamaño de estos polvos se puede especificar promediando las dimensiones reales determinadas por examen microscópico. [3]

Otra clasificación de tamaño de polvos encontrada en la literatura es la mostrada en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Clasificación de polvos por su tamaño [4]

	Nanopolvos	Polvos Ultrafinos	Polvos Finos	
0,01 μm		0,1 μm	1 μm	10 μm

Los polvos finos han estado comercialmente disponibles por muchos años. Se producen principalmente por métodos de atomización (gas o agua). Los polvos de metales refractarios son también producidos por molienda. La tabla 1.2 muestra las principales empresas a nivel mundial que fabrican estos polvos y sus sistemas de producción. [4]

Tabla 1.2 Polvos metálicos finos de mayor comercialización fabricados por atomización. [4]

PAÍS	FABRICANTE	SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE POLVOS	GRADOS PRODUCIDOS
Japón	Pacific metals	Agua a alta presión	Acero Inoxidable, aceros grado herramienta, aleaciones de cobalto y de níquel
	Mitsubishi	Agua a alta presión	Acero Inoxidable, aceros grado herramienta, aleaciones de cobalto y de níquel
	Kobe	Atomización con agua	Acero inoxidable y aceros grado herramienta
Suecia	Anval	Atomización con nitrógeno	Aceros herramienta
Inglaterra	Osprey	Atomización con gas	Acero inoxidable, aceros grado herramienta, aceros baja aleación y aleaciones de cobalto

Estados Unidos	Ultrafine Powder Technology	Atomización con gas	Acero inoxidable, aceros grado herramienta, aceros baja aleación, aleaciones de cobre, de cobalto y de níquel
----------------	-----------------------------	---------------------	---

Los polvos ultrafinos son producidos por métodos físicos o químicos debido a que la atomización con gas o líquido no puede producir polvos dentro del rango de tamaño submicrométrico. Estos polvos muestran aplicaciones similares a las de los nanopolvos [4]

Los nanopolvos son materiales que presentan propiedades químicas, físicas y mecánicas muy distintas en comparación con materiales de tamaño de partícula micrométrico y de la misma composición. [5]

1.4 Clasificación de polvos de acuerdo a su uso en la molienda

El tipo de polvo a moler puede ser clasificado como dúctil o frágil. Además, se puede también subclasificar a los polvos dúctiles o frágiles en duros y suaves. La tabla I esquematiza la clasificación del tipo de polvo.

Tabla 1.3. Clasificación de tipo de materiales de acuerdo a su uso en la molienda [6]

Tipo de polvo		Ejemplo
Dúctil	Duro	W, Mo, aleaciones
	suave	Pb, Cu, Al
frágil	Duro	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
	suave	MoO ₃ , MoO ₂ , WO ₃

1.5 Métodos de Obtención de Polvos

Los polvos se producen por diversos métodos, algunos de ellos son:

- ◆ **Métodos químicos.** La reducción química es el proceso empleado para obtener polvos metálicos a partir de sus correspondientes óxidos efectuándose a una temperatura inferior a la de su punto de fusión. Por ejemplo, el polvo de hierro se produce por reacción directa, ya sea de mineral de hierro o de óxido de laminación. [7]
- ◆ **Método de Perdigonado.** Es el método de fabricar polvos, usualmente gruesos, a partir de metal fundido pasado a través de un tamiz, dejándose caer las partículas sobre agua. [7]

- ◆ **Método de Atomización.** Método para producir polvos a partir del enfriamiento rápido de pequeñas gotas de metal fundido obtenidas por rociado de un chorro. Por lo general, este proceso se utiliza solo con metales de baja temperatura de fusión como estaño, plomo y zinc. [7]
- ◆ **Método mecánico.** Método en el que se emplean piezas mecánicas, bolas y/o barras en movimiento, permaneciendo directamente en contacto con los polvos y provocando su fragmentación. Comúnmente, se utilizan trituradoras, rodillos y molinos de bolas en los cuales se fragmentan las partículas para producir el tamaño requerido de polvo. Usualmente, la pulverización final se realiza en un molino rotatorio de bolas, el cual tiene bolas de acero que golpean el polvo y lo pulverizan hasta el tamaño necesario. [7]

1.6 Molienda

El método de molienda de polvos es el procedimiento primario para reducir el tamaño de partículas grandes y de partículas aglomeradas. Durante la molienda, las fuerzas actúan en las partículas para modificar su forma y tamaño. Fuerzas de impacto, desgaste, corte y de compresión afectan a la partícula (Ver figura 1.1).

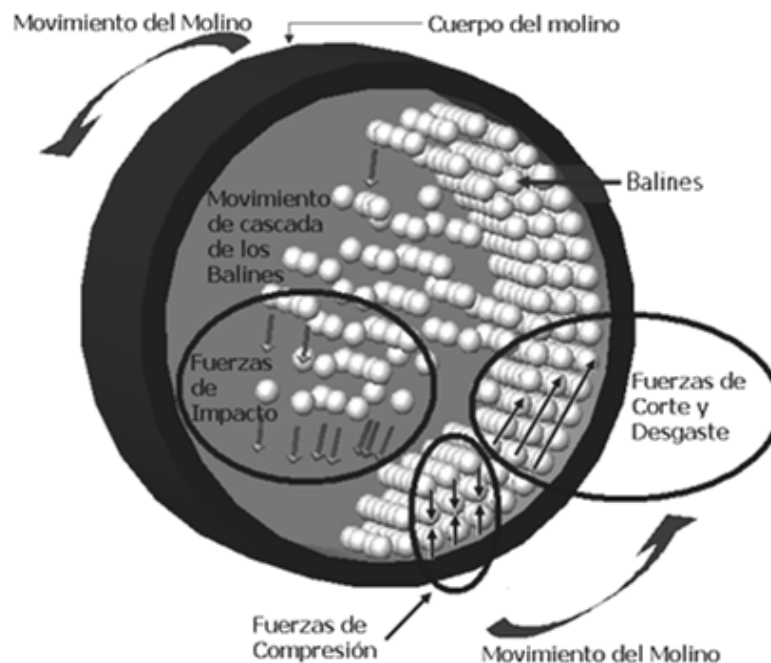


Figura 1.1 Vista de la acción de fuerzas en un molino de bolas. Adaptación de figura [7]

La molienda mecánica es el método más usado para la producción de polvo de metales y óxidos duros [3]. El progresivo interés por los polvos metálicos con tamaños de partícula finos, producidos por atomización ha reavivado el interés en la molienda, particularmente en la formación de aleación en estado sólido. La molienda de materiales frágiles y dúctiles es de fundamental interés en la investigación y económicamente importante en aplicaciones industriales [8].

Este método mecánico es utilizado en la industria para refinar el tamaño de partícula de cerámicos o metales. Una de sus desventajas mayores es que introduce contaminación de hierro en los polvos. Su mayor ventaja es que tiene la posibilidad de alcanzar una alta producción.

La fuerza de impacto reduce el tamaño de partícula en la molienda. Esta fuerza es deseable tanto para el proceso de deformación de los polvos metálicos, como en la producción de hojuelas de polvo suave y dúctil. En éstos, la soldadura puede ocurrir entre las partículas de polvo, entre las partículas de polvos y las bolas, y entre las partículas de polvo y las paredes del molino. La fuerza de impacto es directamente proporcional a la masa y velocidad de los medios de molienda. Consecuentemente el ritmo del proceso y la acción de esta fuerza en las partículas son una función directa del diámetro efectivo y la masa del cuerpo de la molienda. La fuerza de impacto varía mucho, debido al movimiento complejo de los medios de molienda, a la variación de velocidad de las bolas según su tamaño, y a la longitud de la trayectoria de las partículas [8].

Las fuerzas de corte, desgaste y compresión son más efectivas en polvos finos para moler materiales duros y dúctiles.

1.6.1 Objetivos de la molienda

La molienda de polvos es una técnica que puede ser empleada para diferentes objetivos:

- ◆ Reducción de tamaño de partícula.
- ◆ Cambio de forma (hojuelas en el caso de materiales dúctiles y suaves).
- ◆ Aglomeración.
- ◆ Formación de aleación al estado de sólido (aleación mecánica).
- ◆ Mezcla de fases en estado sólido.
- ◆ Modificación, cambio o alteración de las propiedades del polvo (densidad, fluidez y endurecimiento).
- ◆ Obtención de fases metaestables (fuera de equilibrio termodinámico) tal como aleaciones amorfas, soluciones sólidas sobresaturadas y estructuras nanocristalinas.

1.6.2 Parámetros de molienda

El conocimiento de los parámetros de la molienda permitirá lograr un control efectivo de los fenómenos que intervienen en el proceso y de esa manera obtener polvos con características deseadas. Algunos de los parámetros de molienda son: la velocidad de giro del molino, la superficie de las bolas, el material de las bolas, la distribución de tamaño de bolas y la cantidad de polvo a moler para una determinada cantidad de bolas (relación volumen de bolas / volumen de polvo (RVBP)).

1.6.2.1 Velocidad del molino

La velocidad del molino es una constante importante, ya que permite que actúen las fuerzas de colisión y que se transmita la energía cinética entre dos o más elementos de molienda, actuando también las fuerzas de fricción entre los elementos de molienda. Estas últimas fuerzas son derivadas por el movimiento rotacional de las bolas dentro del molino y el contacto de las paredes con las bolas.

Para un molino de bolas es importante conocer la velocidad a la cual alcanza la velocidad de trabajo, es decir, la velocidad a la cual las bolas caen en forma de cascada dentro del molino. Propiciando de esta manera la fractura y rompimiento de las partículas. La velocidad depende del diámetro del molino.

La velocidad de trabajo generalmente se expresa en porcentaje de la velocidad crítica. Entiéndase por esta última, la velocidad del molino a la cual las bolas se mantienen estáticas y en contacto con la superficie interna del molino debido a la fuerza centrífuga. La relación empírica de la velocidad crítica es la siguiente [9]:

$$V_c = \frac{42.305}{\sqrt{D}}$$

Donde:

V_c = Velocidad crítica (r.p.m.)

D = Diámetro interno del molino (m)

Luego entonces, para un molino de laboratorio que tiene un diámetro de 12.5 cm.

$$V_c = \frac{42.305}{\sqrt{.125}} = 119.66$$

La velocidad de trabajo empleada en el presente estudio fue de 110 rpm, la cual corresponde a un 91.6% de la velocidad crítica

1.6.2.2 Medios de molienda

Generalmente, el tamaño y la densidad de los medios de molienda seleccionados son criterios determinantes en base a la deformación y la resistencia a la fractura que presenten estos. Para la selección de medios de molienda hechos de materiales duros y frágiles, la resistencia a la fractura es el único criterio. Los medios de molienda de tamaños grandes son usados en molienda para obtener partículas grandes. Mientras que los medios de molienda de tamaños pequeños son usados para molienda donde se desea obtener polvos ultrafinos o nanopolvos.

La selección del material de las bolas es importante. Aunque las bolas de carburo de tungsteno son económicas para usar en pequeña escala en la molienda experimental, pueden estar prohibidos en cuanto a costo para algunas operaciones a gran escala. El acero inoxidable puede no estar disponible en grandes cantidades en ciertos tamaños [4].

1.6.2.2.1. La superficie de las bolas

La superficie áspera y dura de las bolas es un factor importante en la molienda, ya que la superficie muy áspera y una gran energía de fricción incrementan la acción abrasiva. Las fuerzas de fricción ejercen una acción de desgaste entre las partículas, reduciendo su tamaño por atrición y produciendo deterioro o desgaste en la superficie de las bolas.

1.6.2.2.2 Determinación del tamaño máximo de bola

Para determinar el tamaño máximo de bola en la molienda es necesario conocer el tamaño promedio del polvo a moler así como ciertos valores inherentes al polvo pero también al molino. La relación siguiente permite estimar el tamaño máximo de bola para polvos de un tamaño del orden de micrómetros [9].

$$TMB = \left[\left(\frac{F}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{(Sg)(Wi)}{100 (Cs) \sqrt{3.281 * D}} \right)^{\frac{1}{3}} \right] * 25.4$$

Donde:

- TMB = Tamaño máximo de bola (mm)
- F = Tamaño de alimentación del material (micrómetros)
- K = Constante para molienda en seco en circuito abierto cuyo valor es (335)
- Sg = Gravedad específica del material (gr/cm^3)
- Wi = Índice de trabajo del material ($\text{kw-h}/\text{ton c}$) para el caso de nuestro molino se considera 14 para minerales.
- Cs = Fracción de la velocidad crítica.
- D = Diámetro interior del molino (m)

1.6.2.2.3 Determinación de la carga y distribución de tamaño de bola

Para un molino de bolas es muy importante determinar la carga de bolas ya que de ello depende la cantidad de polvo que se va a moler. La relación para determinar la carga de bolas es la siguiente [9]:

$$CB = \frac{V * \rho * 0.2044}{1000}$$

Donde:

- CB = Carga de bolas (Kg)
- V = Volumen del molino (cm^3)
- ρ = Densidad del material de las bolas. La densidad del acero es $7.85 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Ésta relación permitió calcular la carga de bola que se utilizó en los molinos horizontales de bolas empleados en el presente estudio. La carga de bolas que se empleó en los molinos fue de 2.461 Kg.

La distribución de tamaño de bola es calculada por la siguiente relación [9]:

$$Yx = \left(\frac{X}{B} \right)^{3.8}$$

Donde:

Y_x = Fracción en peso de la bola con tamaño x

B = Diámetro máximo de bola (mm)

X = Diámetro de bola de tamaño x (mm)

La distribución empleada en el presente estudio se muestra en la tabla 1.4:

Tabla 1.4 Distribución de tamaños de bolas de acero para la molienda. [9].

Diámetro (mm)	Peso (%)
12.7	59.67
9.52	33.58
6.35	6.75

1.6.2.3 Relación Volumen Bolas/Polvo. (RVB/P)

La relación volumen de bolas a volumen de polvo indica la cantidad de polvo a moler en relación con la capacidad de molienda del molino a partir del volumen de bolas que se utilicen. Como ejemplo se calcula la cantidad de polvo de MoO_3 para una RVB/P de 90. Dicha relación se representa de la siguiente manera:

$$RVB/P = \frac{\text{Vol. Bolas}}{\text{Vol. Polvo}}$$

Donde:

$$\text{Vol. Bolas} = \frac{\text{masa bolas}}{\rho \text{ del acero}}$$

$$\text{Vol. Polvo} = \frac{\text{masa del polvo}}{\rho \text{ del material}}$$

Densidad del acero = **7.85 g/cm³**

Densidad del MoO_3 = **4.69 g/cm³**

Densidad del MoO_2 = **6.47 g/cm³**

Densidad del MoO_2 a un 25% = **5.143 g/cm³**

Densidad del MoO_2 a un 50% = **5.584 g/cm³**

Densidad del MoO_2 a un 75% = **6.027 g/cm³**

$$RVB/P \text{ de } 90 = \frac{\frac{\text{Masa de bolas} = 2461.9 \text{ gr.}}{\rho \text{ del acero} = 7.85 \text{ gr/cm}^3}}{\frac{\text{Masa del polvo} = X \text{ gr}}{\rho \text{ del MoO}_3 = 4.69 \text{ gr/cm}^3}}$$

$$\text{Masa del polvo en gr.} = \frac{313.6178 \text{ cm}^3 * 4.69 \text{ gr/cm}^3}{90} = 16.34 \text{ gr.}$$

La tabla 1.5 muestra las distintas RVB/P utilizadas durante la experimentación y su masa de polvo correspondiente.

Tabla 1.5 Resultados del cálculo de la masa del polvo a moler.

MoO ₃		MoO ₃ +% vol. de MoO ₂ con RVB/P de 90	
RVB/P	PESO (gr)	(%)MoO ₃	PESO (gr)
90	16.337	75	4.084
60	24.505	50	8.168
30	49	25	5.634
150	9.89	(%)MoO ₂	PESO (gr)
MoO ₂		75	6.903
RVB/P	PESO (gr)	50	11.268
124	16.337	25	12.252

1.7 Mecanismos del proceso de molienda

Los cambios en la morfología y tamaño de la partícula que ocurren durante la molienda de polvos son producidos por uno o más de los mecanismos de microforjado, fractura y agregación [4]. El predominio de cada uno de tales mecanismos dependerá tanto de los parámetros de molienda como de las propiedades mecánicas del polvo a moler.

El proceso inicial predominante durante la molienda es la compresión de partículas por impacto con los medios de molienda (microforjado). Las partículas individuales o grupos de partículas son repentinamente impactadas por los medios de molienda con poco o ningún cambio en la masa. [4]

Después de un periodo de molienda, las partículas individuales se deforman, iniciando el agrietamiento, y finalmente ocurriendo la fractura. La formación de fisuras, grietas o defectos en las partículas facilitan la fractura. Las fisuras que contienen las partículas de forma irregular y esponjosa facilitan la compresión. Algunos metales como Sb, Bi, Si, Mg, Cr y aleaciones intermetálicas frágiles tales como Cu-Al, Al-Mg y P-Cu pueden ser molidas fácilmente. [4]

La formación de agregados de partículas puede ocurrir por soldadura en frío o interacción mecánica (agarre mecánico) de superficies rugosas.

El mecanismo de molienda para partículas dúctiles lo describe Carl C. Koch [4], el cual consiste de una etapa inicial de microforjado donde las partículas son deformadas en ausencia de soldadura en frío y fractura. El estado secundario corresponde a la fractura de las partículas por un mecanismo de falla por fatiga y/o por la fragmentación de hojuelas endurecidas, generando por este mecanismo, fragmentos que pueden continuar reduciéndose en tamaño. Cuando la fractura domina, el papel del microforjado en la molienda deja de ser importante.

Las partículas altamente deformadas (particularmente hojuelas en el caso de polvos dúctiles) se fragmentan en partículas más finas, debido a esfuerzos de acoplamiento entre partículas finas. Estas últimas forman agregados (partículas que consisten de muchas partículas más pequeñas fuertemente unidas por soldadura en frío). Eventualmente en la molienda, dichos agregados son continuamente deformados, microforjados y fragmentados hasta alcanzar un equilibrio de formación y fragmentación de dichos agregados en presencia de esfuerzos. [4]

Cuando la soldadura en frío que ocurre entre partículas es el proceso dominante, se forman agregados que pueden alcanzar tamaños del orden de milímetros. Cuando la etapa dominante es la fragmentación, se alcanzan tamaños de partícula del orden de nanómetros. Es importante mencionar que la formación por soldadura en frío de agregados, es un proceso no adecuado para la obtención de los nanopulvos. El predominio de cada una de las etapas depende de la naturaleza misma del material a refinar, pero también de otras variables de proceso importantes, tales como, la cantidad y el tipo de aditivo o agente de control, así como la cantidad de polvo a moler. [4]

CAPÍTULO 2

Antecedentes

Trabajos acerca de la molienda de polvos de óxidos de molibdeno se han llevado a cabo en la universidad autónoma del estado de Hidalgo.

En la tesis de ingeniería industrial de Antonio Trejo Osorio [10] se determinó la relación volumen bolas/polvo (relación de volumen de bolas y volumen del polvo a moler) efectiva de molienda, empleando un molino horizontal de bolas de 48 cm de diámetro para la obtención de nanopartículas de MoO_3 con una mínima contaminación de hierro. Las relaciones volumen bolas/polvo efectivas fueron de 27 para un tiempo de 2.5 h de molienda, así como de 91 y 60 para un tiempo de 0.5 h de molienda. La contaminación de hierro detectada fue menor que 0.05 % peso. La cantidad máxima de polvo a moler de manera efectiva fue de 3.116 kg usando la relación volumen bolas/polvo de 27.

En ese mismo trabajo se observó una reducción química de MoO_3 a MoO_2 durante la molienda usando como agente de control alcohol comercial empleando una relación volumen bolas/polvo de 120.

En la tesis de Fredy Eli Tapia Pineda [11] Se obtuvieron nanopartículas de MoO_3 por molienda con tamaños del orden de 300 nm a partir del uso de agente de control (metanol). El tiempo de molienda para alcanzar tales tamaños fue de 20 horas. Se observó que la contaminación de Fe en los polvos molidos en seco y en húmedo fue de 0.13 % peso y de 1.21 % peso respectivamente.

CAPÍTULO 3

Experimentación

3.1 Materia prima

Para el desarrollo de la experimentación en esta investigación, se hizo uso del siguiente material:

- ◆ Trióxido de Molibdeno (MoO_3). Polvo grado comercial (alta solubilidad) proveniente de la compañía Molymex, ubicada en el estado de Sonora, México. El polvo fue comprado en latas de 12.5 kg. La pureza reportada por el proveedor fue de 99.44 %.
- ◆ Dióxido de Molibdeno (MoO_2). Polvo obtenido por reducción térmica de polvo de MoO_3 . Polvo proporcionado por el tesista Carlos Viveros León (“Estudio de la molienda de óxidos de molibdeno por termogravimetría con hidrógeno”, Trabajo de investigación en proceso, UAEH, 2008.)
- ◆ Alcohol etílico grado técnico comercial 96° para el lavado del molino.

3.2 Equipo Experimental

Durante el desarrollo de la experimentación se utilizó el siguiente equipo y herramientas de trabajo.

3.2.1 Molino horizontal

Se utilizaron 6 molinos horizontales de bolas de acero inoxidable AISI 304. Sus dimensiones de 12.5 cm diámetro y 12.5 cm de profundidad. (Ver figura 3.1). El molino presentó un sistema hermético, consistente en un sello “o-ring” de elastómero, que permite cerrar la tapa por medio de tornillos sin presentar fuga. Cada molino empleó 2.461 kg de bolas de acero endurecido superficialmente de tres diferentes diámetros.



Figura 3.1. Molino horizontal de bolas.

3.2.2 Mesa de rodillos

Se empleó una mesa de rodillos para molino de bolas, marca Boston Gear, modelo DCX PLUS, con motor reductor de 0.5 Hp y velocidad máxima de 750 rpm. (Figura 3.2).

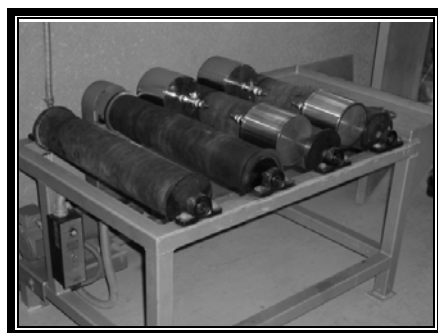


Figura 3.2. Mesa de rodillos para molino de bolas.

3.2.3 Balanza analítica

Se utilizó una balanza analítica, para medición de la cantidad de polvo a moler. La precisión de la balanza fue de 0.01 gramos (Ver figura 3.3).



Figura 3.3 Balanza analítica.

3.3 Equipo de caracterización

Este tipo de equipo se empleó para determinar el tamaño y forma de partícula así como el grado de contaminación de Fe en los polvos.

3.3.1 Analizador de tamaño de partícula (ATP)

Este equipo determina la distribución de tamaño de partículas suspendidas en líquido de acuerdo al principio de dispersión de luz. Se utilizó un analizador de tamaño de partícula marca Beckman & Coulter, modelo LS 13320, mostrado en la figura 3.4.

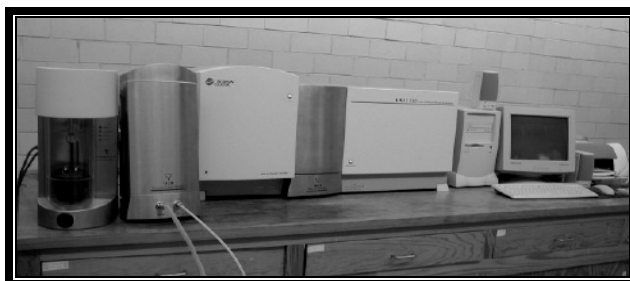


Figura 3.4 Analizador de tamaño de partícula.

3.3.2 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Este equipo se empleó para obtener micrografías de los polvos y poder observar forma y tamaño. Se utilizó un MEB marca Jeol, modelo JSM6300 (ver figura 3.5). En el MEB se realizó también análisis químico por espectrometría por dispersión de energía (EDS). El EDS se empleó para determinar la composición química de los polvos en forma semicuantitativa principalmente para conocer el grado de contaminación de Fe en los polvos.

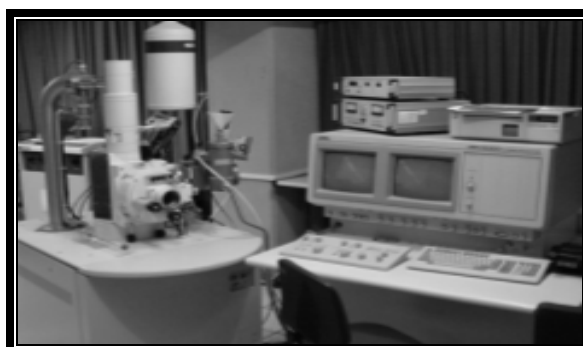


Figura 3.5 Microscopio electrónico de barrido.

3.3.3 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Equipo con el cual se obtiene micrografías por microscopía electrónica de transmisión, se utilizó un TEM marca EZEIZZ EM 10C, El equipo consta de una columna, paneles de control, dos bombas mecánicas de vacío, bomba de difusión, re-circulador de agua, requiere de una conexión a tanque de gas Nitrógeno puro y seco comprimido con regulador.

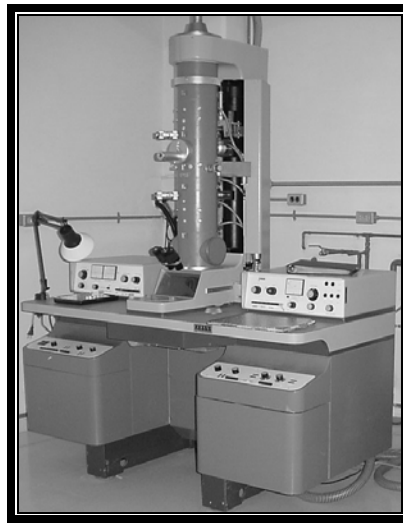


Figura 3.6 Microscopio electrónico de trasmisión.

3.4 Desarrollo experimental

El esquema de la figura 3.7 muestra el desarrollo del presente trabajo.

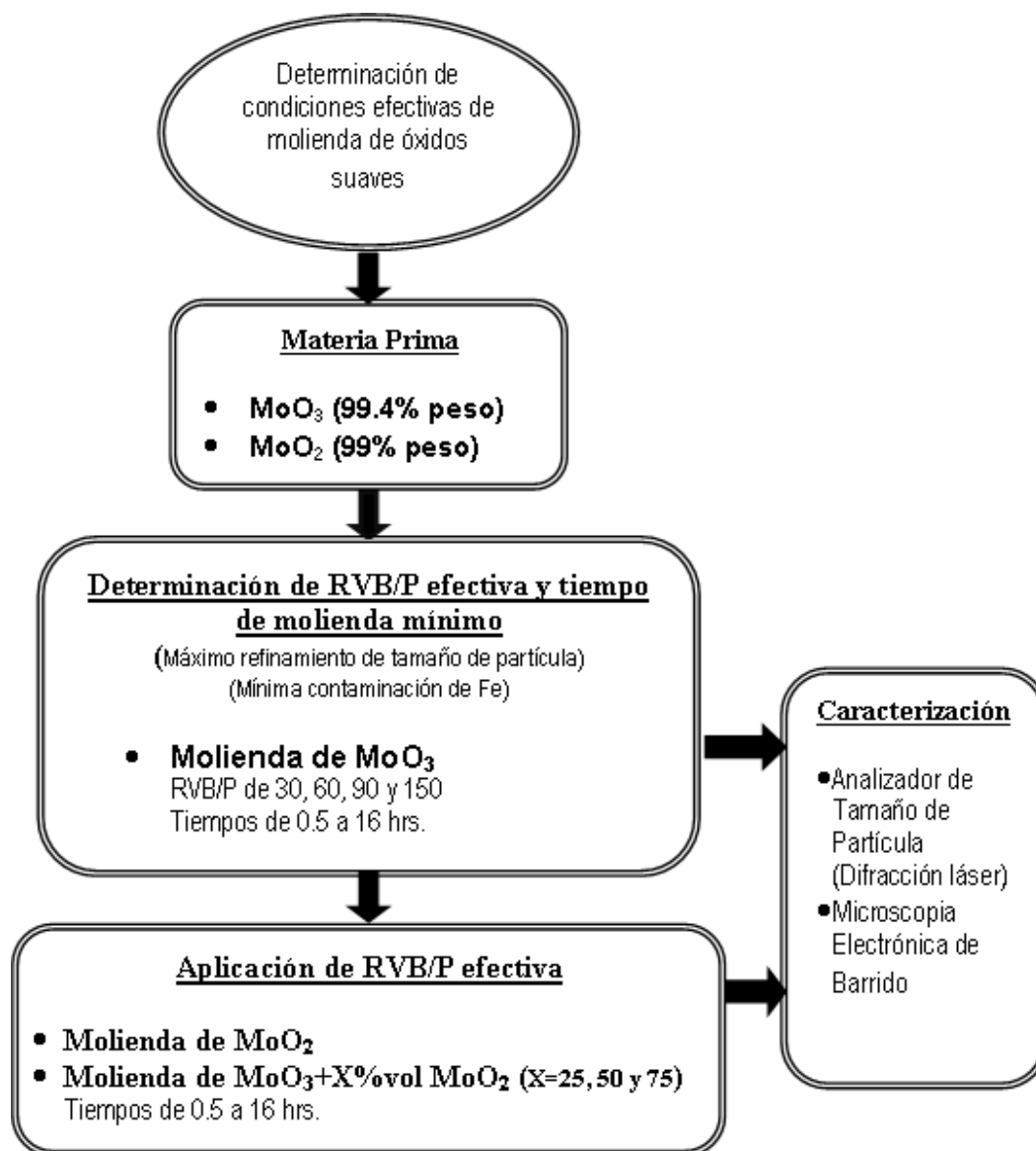


Figura 3.7 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

Se determinan primeramente las condiciones efectivas de procesamiento (RVB/P y tiempo) usando solo polvo MoO_3 . Tales condiciones efectivas son posteriormente aplicadas en polvos de MoO_2 así como en mezclas de ambos óxidos.

3.4.1 Descripción de la molienda

Los polvos a moler son pesados en la proporción adecuada de acuerdo a su RVB/P seleccionada. Después los polvos son introducidos en un molino conteniendo las bolas. Posteriormente, el molino se tapa cuidando que el sello de elastómero “o-ring” sea colocado en la boca del molino correctamente. Enseguida, el molino se coloca en la mesa de rodillos a una velocidad de 110 rpm. Una vez terminada la etapa de molienda, lo que continúa es extraer el polvo molido, el cual se recupera en dos fases. En la primera fase, se vacían las bolas junto con el polvo en una coladera, colocando un recipiente por debajo. Se realizan movimientos circulares y uniformes para que las bolas friccionen entre ellas y liberan el polvo adherido a las mismas. En la segunda fase, se recupera el polvo de la pared y de la tapa del molino. Por último se almacena el polvo en un portamuestras previamente etiquetado para su correspondiente análisis, ATP, MEB, y EDS. En la molienda se trabaja a temperatura ambiente. Todo lo anterior se esquematiza en la figura 3.8.

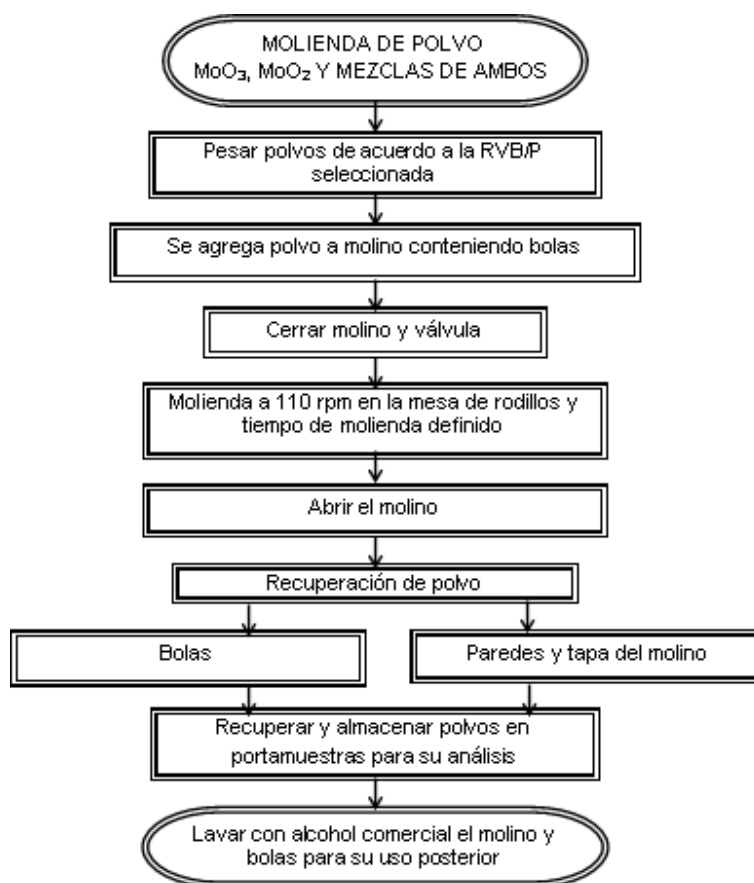


Figura 3.8 Descripción del proceso de molienda.

3.4.2 Descripción de la Caracterización

3.4.2.1 Análisis de tamaño de partícula (ATP)

Las pruebas de tamaño de partícula se realizaron con el equipo analizador de tamaño de partícula (ATP). Las muestras de polvos se dispersaron con agua destilada y se agitaron por un tiempo aproximado de 10 minutos, finalmente se llevaron al equipo para su análisis. Con los resultados obtenidos se construyeron curvas de diámetro mediano contra tiempo de molienda. Para mediciones de tamaño de partícula menores a 0.4 μm , el ATP requirió de información de la muestra referente al Índice de Refracción (IR) a diferentes longitudes de onda. El IR está compuesto por una parte real y otra imaginaria. La parte real es el índice de refracción que se encuentra reportado generalmente para los diversos materiales. La parte imaginaria del IR se refiere al grado de absorbancia del material y este dato se obtiene de usar un espectrofotómetro de ultravioleta visible. La tabla 3.1 muestra los valores de IR utilizados para los diversos materiales estudiados en el presente trabajo.

Tabla 3.1 Valores de IR utilizados para MoO_3 y MoO_2 y las mezclas.

Material	IR parte real	Longitud de onda (nm)	IR parte imaginaria
MoO_3	2.15 [12]	450	0.72956
		600	0.42578
		750	0.30462
		900	0.25735
MoO_2	2.00	450	0.72956
		600	0.42578
		750	0.30462
		900	0.25375
MoO_3 -25%vol MoO_2	2.1	450	0.12623
		600	0.22728
		750	0.2202
		900	0.2573
MoO_3 -50%vol MoO_2	2.1	450	0.24672
		600	0.33782
		750	0.34666
		900	0.39334
MoO_3 -75%vol MoO_2	2.1	450	0.17149
		600	0.27783
		750	0.27169
		900	0.31961

3.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los diferentes polvos de MoO_3 fueron observados en el MEB a 20 kv para identificar su forma y tamaño. El proceso para observar las muestras consistió en tomar un portamuestras de bronce con una cinta de grafito adherida donde se colocó el polvo lo más disperso posible, posterior a la dispersión existe un recubrimiento de oro, Finalmente son llevadas al equipo para su análisis.

3.4.2.3. Análisis de contenido de Fe (EDS)

Las pruebas de contenido de Fe se realizaron en el EDS del MEB. El MEB tiene un detector de rayos x lo cual permite la identificación solo de elementos así como también de su contenido en la muestra. El análisis es considerado semicuantitativo.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Determinación de condiciones efectivas de molienda para polvo de MoO₃ (RVB/P y tiempo de molienda)

La figura 4.1 muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula (frecuencia relativa basadas en el volumen de las partículas) de los polvos de MoO₃ molidos por diferentes tiempos, empleando diversas RVB/P's. También se muestra en la misma figura la curva de distribución de tamaño de partícula para el polvo de MoO₃ sin moler (0 horas) para efectos de comparación.

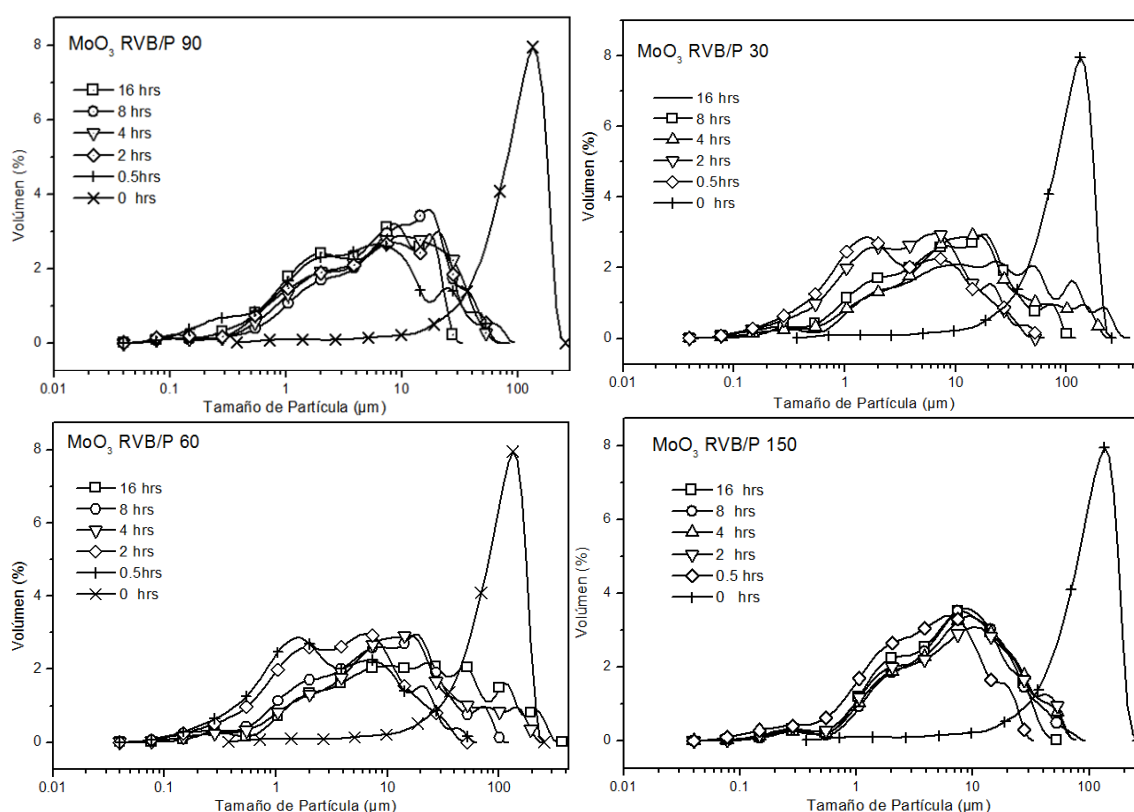


Figura 4.1 Curvas de distribución de tamaño de partícula para polvos de MoO₃ molidos por diferentes tiempos y a diferentes RVB/P's. Se muestra también la curva de distribución para el polvo sin moler (0 h).

En general, los polvos molidos presentan curvas de distribución pequeña y ancha, en contraste con el polvo sin moler, el cual presenta una curva de distribución alta y angosta. Se observa claramente que los polvos molidos con RVB/P's iguales o

mayores a 60 presentan el límite máximo de tamaño de partícula (LMTP) aproximadamente igual a 100 μm . Este LMTP nos dice que todo el polvo tiene un tamaño menor a ese valor. El polvo sin moler tiene un LMTP de alrededor de 250 μm . el LMTP más pequeño observado en las curvas de distribución es de 30 μm para polvos molidos por 0.5 horas con RVBP's de 60 y 150, y polvo molido 16 h con RVB/P de 90.

Otro criterio posible para decidir qué RVB/P y tiempo de molienda son efectivos para la molienda de MoO_3 podría ser el Diámetro Mediano (D_{50}). El D_{50} es un valor representativo de la población de partículas e indica que el 50% volumen de partículas se encuentran debajo de su valor. El D_{50} es conocido a partir de las curvas de distribución acumulativa de tamaño de partícula, las cuales se muestran en la figura 4.2.

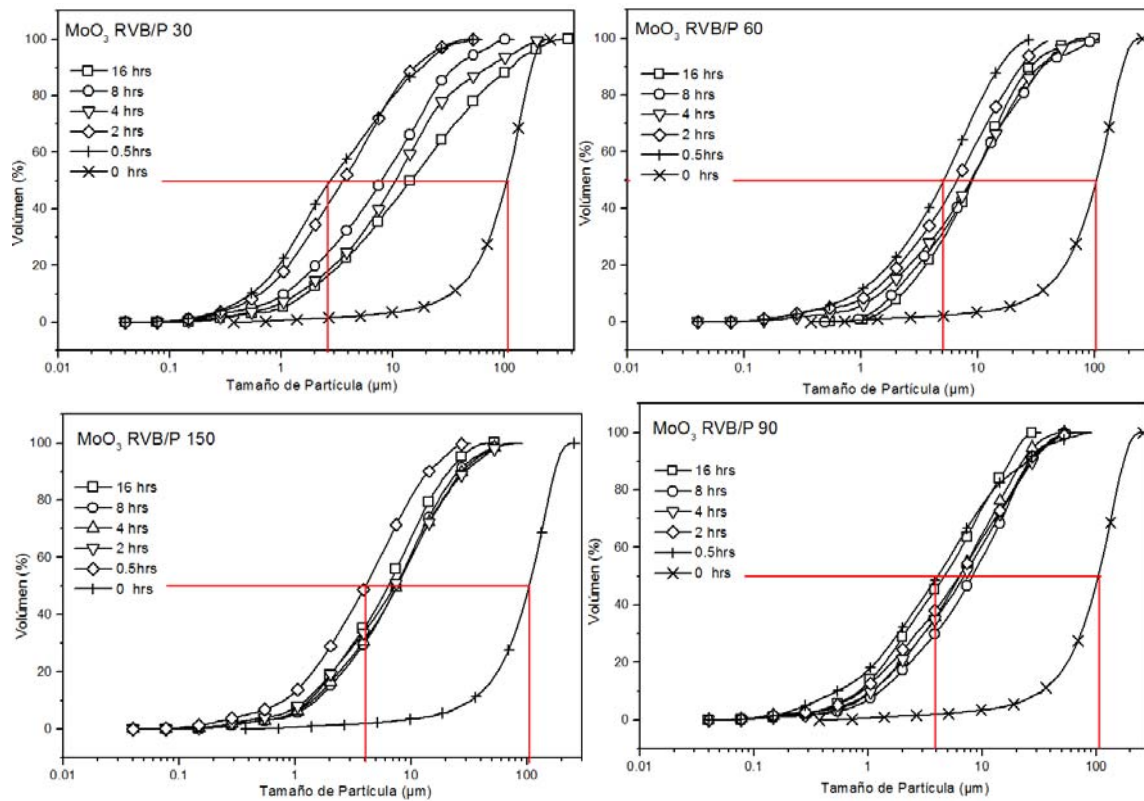


Figura 4.2 Curvas de distribución de frecuencia relativa acumulativa para polvos de MoO_3 molidos por diferentes tiempos y con diferentes RVB/P's. El D_{50} se indica con líneas rectas solo para polvos molidos por 0.5 h y para polvos sin moler.

Se puede observar en esa figura que el valor más pequeño de D50 es el obtenido para polvos molidos por 0.5 h para todas las RVB/P's. Dicho valor se encuentra entre 2.5 y 5 μm .

Lo anterior se observa más claramente en las gráficas de D50 contra tiempo de molienda, tal como las mostradas en la figura 4.3.

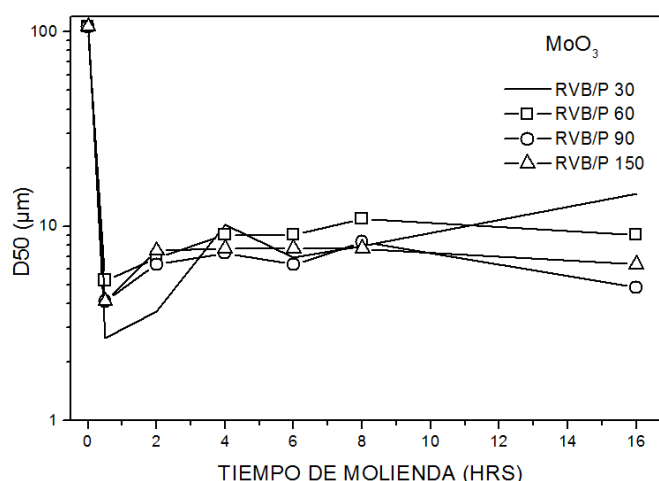


Figura 4.3 Curva de D50 contra tiempo de molienda para polvos molidos a diferentes RVB/P's

Se puede observar en esa figura que para todas las RVB/P's el tiempo de molienda de 0.5 horas es el tiempo en el cual se presentan los D50 más pequeños.

A partir de los valores mínimos de LMTP y D50, se pueden establecer los valores de RVB/P y tiempo efectivos para la molienda de MoO₃. La RVB/P para moler polvo de MoO₃ se vuelve efectiva cuando es mayor de 60 debido a que tanto el LMTP como el D50 son mínimos a partir de ese valor. El valor máximo estudiado de RVB/P fue de 150, por lo que se supone que hasta ese valor se tiene conocimiento de que la molienda es efectiva. Por otro lado, el tiempo de molienda se considera efectivo a 0.5 h porque a ese tiempo se alcanza el tamaño de partícula más pequeño.

Comparando los valores de D50 obtenidos de polvos molidos de MoO₃ con los obtenidos en un trabajo anterior [11] se puede decir que hay un efecto importante del uso de agente de control. En ese trabajo se molió polvo de MoO₃ utilizando metanol como agente de control en una relación sólido-líquido (%vol.) de 70-30. La RVB/P utilizada fue de 112. La figura 4.4 muestra los resultados de ATP de este polvo. Se observa en la curvas de frecuencia relativa que la molienda de 20h alcanza un LMTP menor a 3 μm . El polvo molido a ese mismo tiempo presenta un D50 de

alrededor de 300 nm (0.3 μm) tal como se aprecia en la curvas de frecuencia relativa acumulativa de esa misma figura. El valor más pequeño de D50 obtenido en polvo de MoO_3 molido sin agente de control, tal como se hizo en el presente trabajo, fue de alrededor de 2.5 μm .

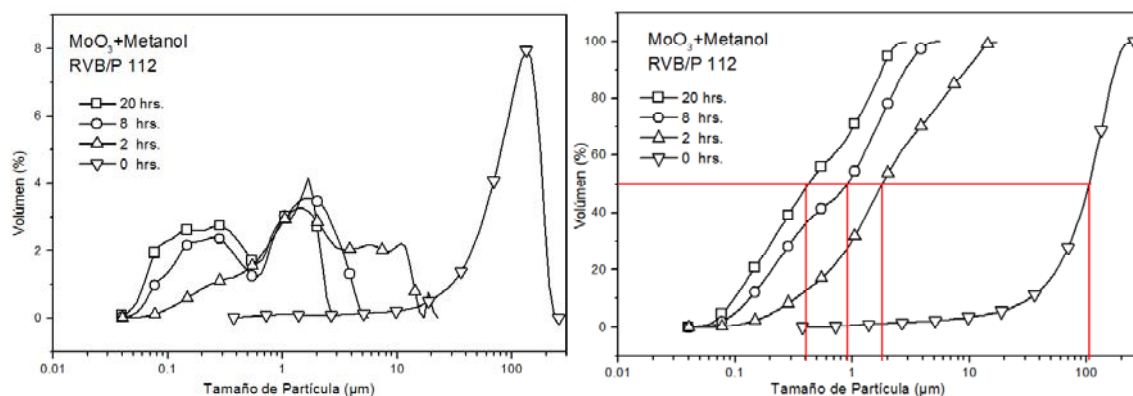


Figura 4.4 Curvas de distribución de tamaño de partícula para polvos de MoO_3 molidos por diferentes tiempos y a una RVB/P de 112. Se muestra también la curva de distribución acumulativa [13]

Por lo anterior, el uso de metanol en la molienda de óxidos suaves es importante y será considerado en trabajos posteriores.

Para efecto de tener una mayor comprensión del proceso de molienda es necesario conocer la forma de la partícula, además se vuelve importante corroborar los resultados de tamaño partícula, discutidos anteriormente. Por lo anterior, en la figura 4.5 se muestran fotomicrografías de los polvos obtenidas por MEB. En esa figura se muestra polvo de MoO_3 sin moler y molidos a una RVB/P de 60 a diferentes tiempos.

Las partículas sin moler están compuestas de pequeñas lascas o laminillas (Ver figuras 4.5-A-D). Con tiempos de molienda tan cortos como 0.5 h, las partículas son fragmentadas fácilmente, liberando las partículas que poseen forma laminar (Ver figura 4.5-E). Posterior a ese tiempo de molienda, las partículas son aún fragmentadas para formar agregados y aglomerados de partículas con forma irregular (Ver figuras 4.5-H-F).

La figura 4.6 presenta micrografías de microscopía electrónica de transmisión que muestran que los agregados de partículas están compuestos aún de partículas de forma laminar pero de tamaños del orden de unos cuantos nanómetros. También se demuestra que la forma del MoO_3 se conserva independientemente de las condiciones de molienda que este sufra. (Ver figuras 4.6)

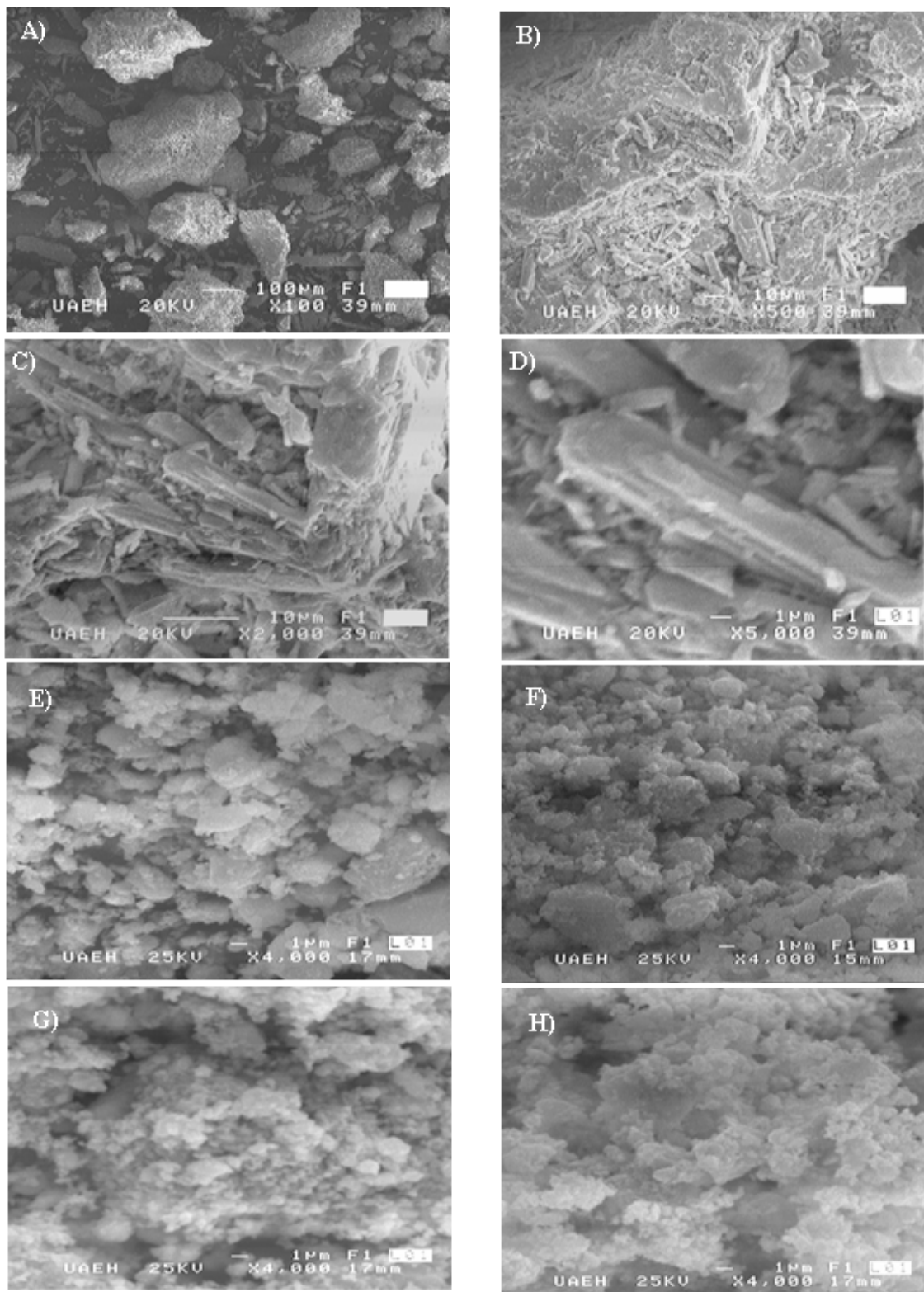


Figura 4.5. Imágenes obtenidas por MEB de polvo de MoO_3 . A, B, C, D) polvo sin moler (0 h). Polvo de MoO_3 molido a una RVB/P de 60: E) 0.5 h, F) 2 h, G) 4 h y H) 16 h.

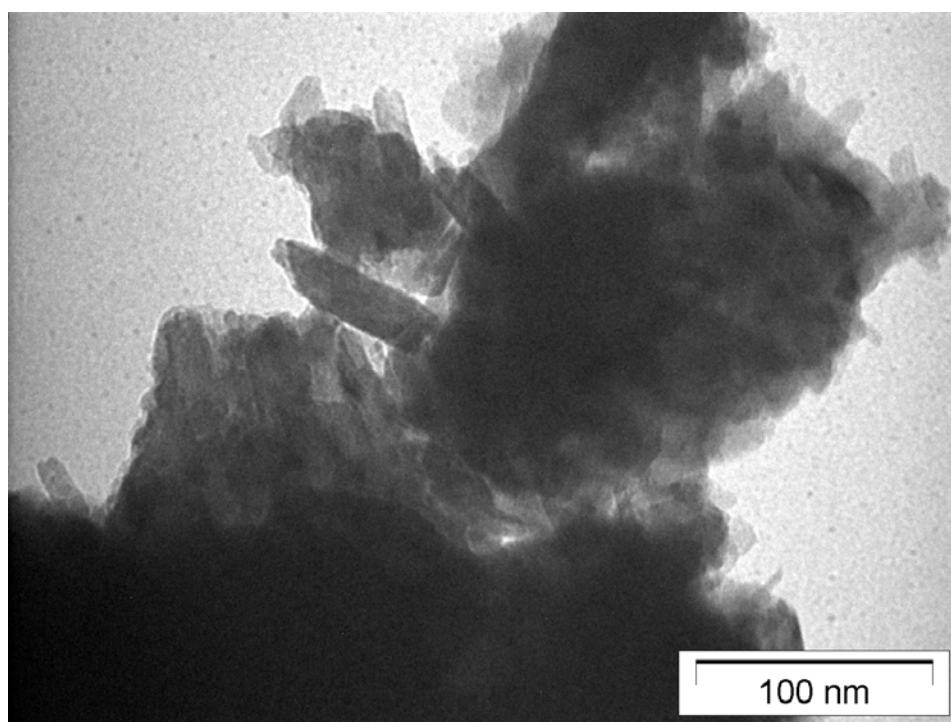
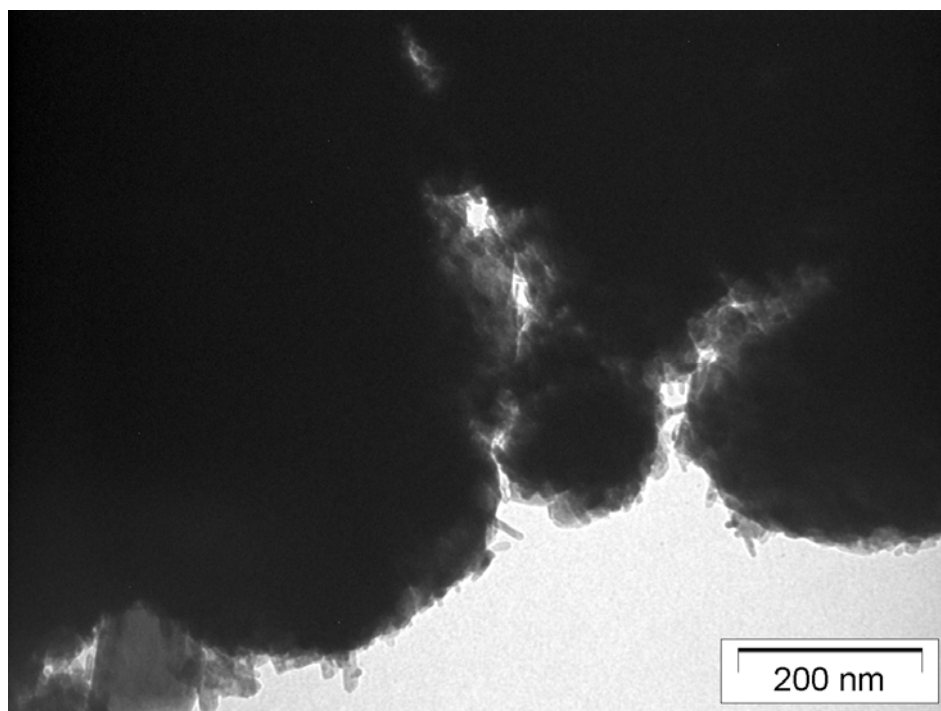


Figura 4.6. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de polvo de MoO_3 molido a una RVB/P de 90 por 4 h.

4.2 Determinación del grado de contaminación de hierro en el polvo de MoO₃ durante la molienda

Los resultados de contaminación de hierro en el polvo de MoO₃ molido por diferentes tiempos, empleando las diferentes RV B/P's, son mostrados en la tabla 4.1. El polvo inicial, mostrado como de cero horas de molienda contiene 0.244 % en peso de hierro. El valor nominal reportado por el proveedor fue de 0.5 % en peso. Los polvos de MoO₃ molidos por diferentes tiempos con las RVB/P's de 150 y 90 presentan similares valores de contaminación de Fe que los determinados en el polvo sin moler. Es decir, prácticamente la molienda de polvos de MoO₃ no introdujo contaminación de hierro. Se observa una contaminación máxima aproximada de ± 0.03 % en peso de hierro, debiéndose posiblemente a factores del proceso de medición tales como el muestreo, la variación de medición del EDS o la preparación de muestras para el análisis. No se determinó la contaminación de Fe en el polvo molido con la RVB/P de 60 y 30 debido a que dichas relaciones presentan la mayor cantidad de polvo a moler de las cuatro relaciones, por lo que se espera que tampoco se contaminen de Fe.

La no contaminación de los polvos de MoO₃ durante la molienda, aun a tiempos largos y RVB/P's altas, es una clara indicación de que no existe desgaste de los medios de molienda. Esto es principalmente debido a la naturaleza de los polvos ya que son considerados “suaves”.

Tabla 4.1 Análisis químico obtenido por EDS en polvo de MoO₃ inicial y molido.

Relación volumen B/P (adimensional)	Tiempo de molienda (horas)	Fe (% Peso)
----	0	0.234
150	2	0.234
	4	0.249
	16	0.246
90	2	0.234
	4	0.245
	16	0.255

4.3 Refinamiento de tamaño de partícula de MoO₂ usando una RVB/P > 124

La RVB/P efectiva de molienda encontrada para MoO₃, se utilizó en la molienda de MoO₂ debido a que este polvo también es un material frágil y suave como el MoO₃. Se escogió una RVB/P de 124. Considerando que 16.33 gramos corresponden a una RVB/P DE 90 para MoO₃, pero también a una RVB/P de 124 para MoO₂.

La figura 4.7 muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula así como sus correspondientes curvas de frecuencia relativa acumulativa. Para efectos de comparación también se presentan las curvas de MoO₂ sin moler. De las curvas de distribución se puede observar que todas las curvas muestran un pico no traslapado y bien definido en tamaños pequeños. Tal situación no es posible explicarla tan solo con análisis de tamaño de partícula. Es probable que el uso de otra técnica como microscopia de transmisión ayude a aclarar el porqué de la presencia de dicho pico a tamaños nanométricos, dejando pendiente dicha caracterización para trabajos posteriores.

La curva del polvo molido por 0.5 horas muestra un LMTP de aproximadamente 10 μm. El D50 más pequeño, determinado de la curvas de frecuencia relativa acumulativa, correspondió al polvo molido por 0.5 horas, siendo de alrededor de 4 μm. El D50 para el polvo de MoO₂ sin moler fue de 67. (Ver figura 4.7)

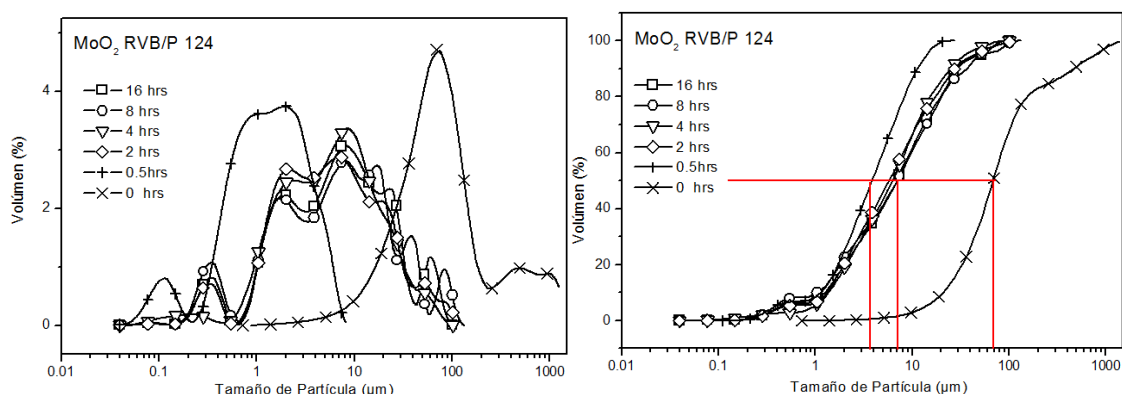


Figura 4.7 Curvas de distribución de tamaño de partícula y de frecuencia relativa acumulativa para polvos de MoO₂ molidos por diferentes tiempos y a una RVB/P de 124.

En la figura 4.8 se muestran fotomicrografías obtenidas por MEB de MoO_2 , las cuales apoyan los resultados de ATP discutidos anteriormente. En la figura 4.8-A se muestra el polvo inicial de MoO_2 , estando compuesto de agregados. Dichos agregados a su vez están formados de partículas de forma irregular del orden de 10 μm (ver figura 4.8-B). En las figuras 4.8- C y D se muestra polvo molido por 0.5 y 16 horas en los cuales se observan la presencia de una gran cantidad de partículas muy finas de tamaño cercano o menor a 1 μm . La morfología de las partículas es irregular.

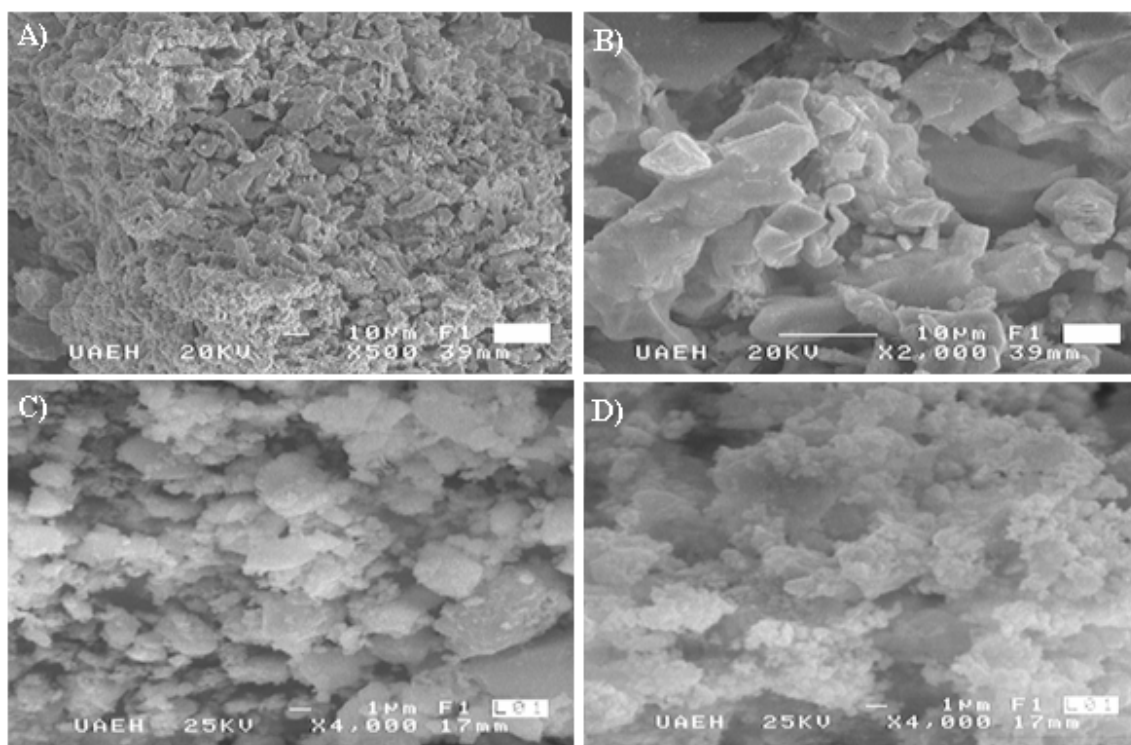


Figura 4.8 Micrografías obtenidas por MEB de polvos de MoO_2 molidos a una RVBP de 124 y por diferentes tiempos, A y B) 0 h, C) 0.5 h, D) 16 h

4.4 Refinamiento de tamaño de partícula de $\text{MoO}_3 + \text{XMoO}_2$ (X = 25, 50 y 75% vol.) usando una RVB/P > 90

En este trabajo ya se han determinado las condiciones de refinamiento de tamaño para los óxidos como MoO_3 y MoO_2 . En la presente sección se muestran los resultados para las mezclas de estos dos materiales.

Las moliendas de mezclas de MoO_3 y MoO_2 se realizaron a una RVB/P de 90 por diferentes tiempos. La figura 4.9 muestra solo las curvas de distribución de tamaño de partícula para las tres mezclas. Para efectos de comparación también se muestran las curvas de polvos sin moler de MoO_3 y MoO_2 .

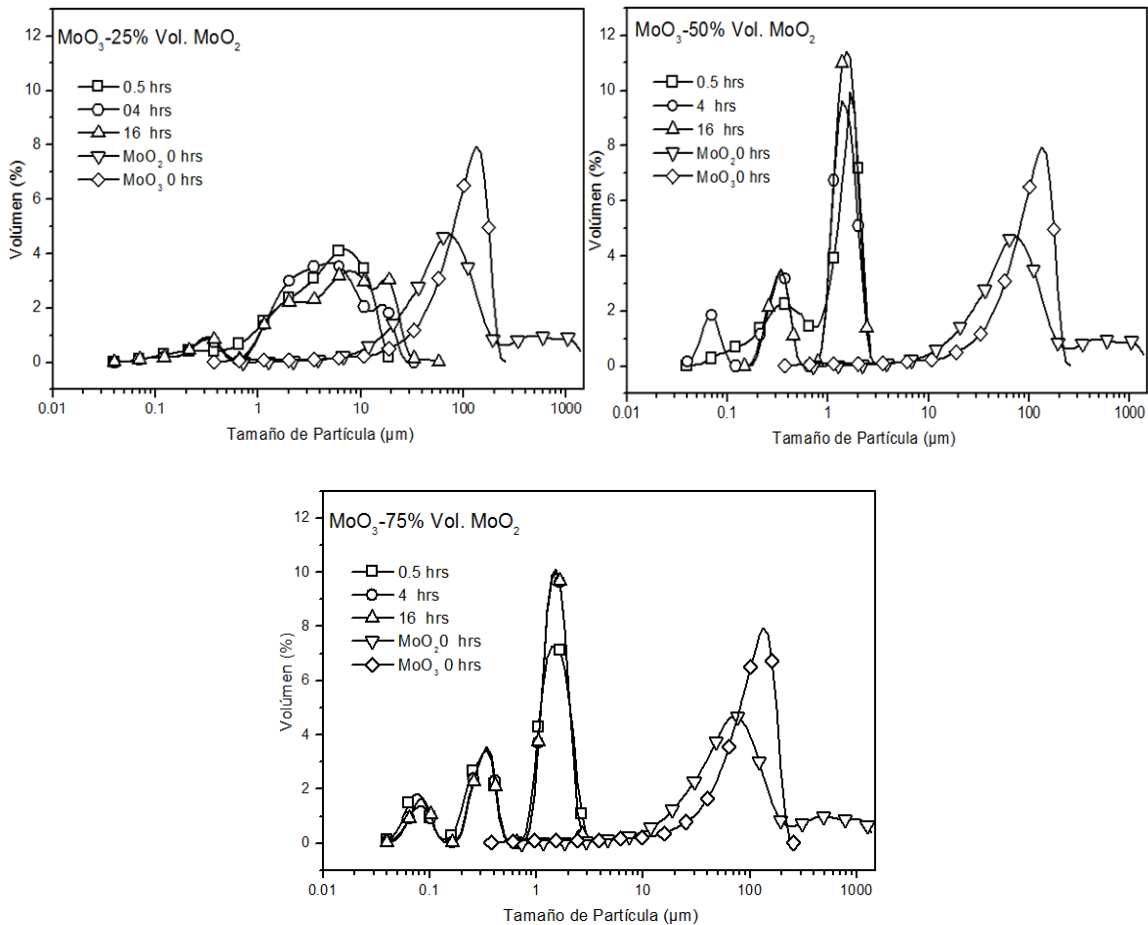


Figura 4.9.- Curvas de distribución de tamaño de partícula para las mezclas de MoO_3 y MoO_2 en diferentes proporciones, molidos a una RVB/P de 90 por diferentes tiempos. Se muestran también las curvas de polvos sin moler.

Resulta evidente que la mezcla de polvos favorece al refinamiento de partícula. Las mezclas con 50 y 75 % Vol. de MoO_2 presentan ambas un LMTP de 3 µm. Lo anterior es posiblemente debido a que un óxido actúa como agente de control en la molienda del otro óxido y viceversa.

Un hallazgo no esperado fue la presencia de picos en lugar de una sola curva para las mezclas con 50 y 75 % vol. de MoO_2 . Se observan tres picos para ambas mezclas con valores modales de 70 nm, 320 nm y 1400 nm. Otro hecho interesante es que esos valores modales son independientes del tiempo de molienda a partir de 0.5 horas. Además, tales picos son angostos y altos, lo que resulta inusual en polvos molidos. Dicho fenómeno requiere de investigación adicional.

La figura 4.10 muestra las correspondientes curvas de frecuencia relativa acumulativa de las mezclas.

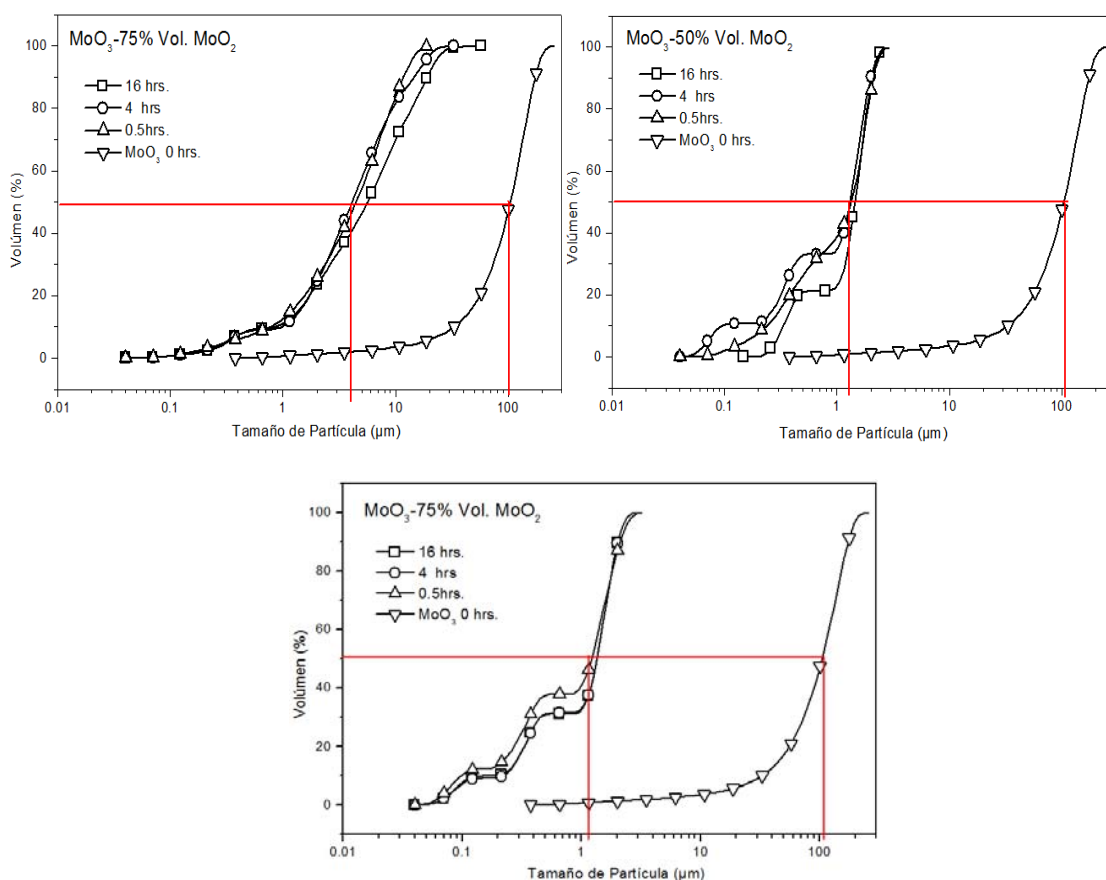


Figura 4.10.- Curvas de frecuencia relativa acumulativa de tamaño de partícula para las mezclas de MoO_3 y MoO_2 en diferentes proporciones, molidos a una RVB/P de 90 por diferentes tiempos. Se muestra también la curva de polvo sin moler de MoO_3 .

El valor de D50 más pequeño encontrado fue para las mezclas de 50 y 75 %vol. de MoO_2 , el cual fue de 1.2 μm . A partir de esas curvas también se puede determinar el %vol. que corresponde a los picos con valores modales de 70 y 320 nm, siendo de 12%vol y de 26%vol respectivamente. Estos volúmenes serían los que se conseguirían de cada tamaño de polvo si se utilizará la sedimentación.

El tiempo de 0.5 h se mantuvo como el tiempo más corto para obtener el D50 más pequeño para cada mezcla.

Micrografías obtenidas por MEB de la mezcla con 75%vol de MoO_2 se muestran en la figura 4.11. Las otras mezclas mostraron micrografías similares. Se observa que el polvo se encuentra aglomerado y que, hay una gran presencia de partículas submicrométricas (menor a 1 μm). La morfología de las partículas es irregular.

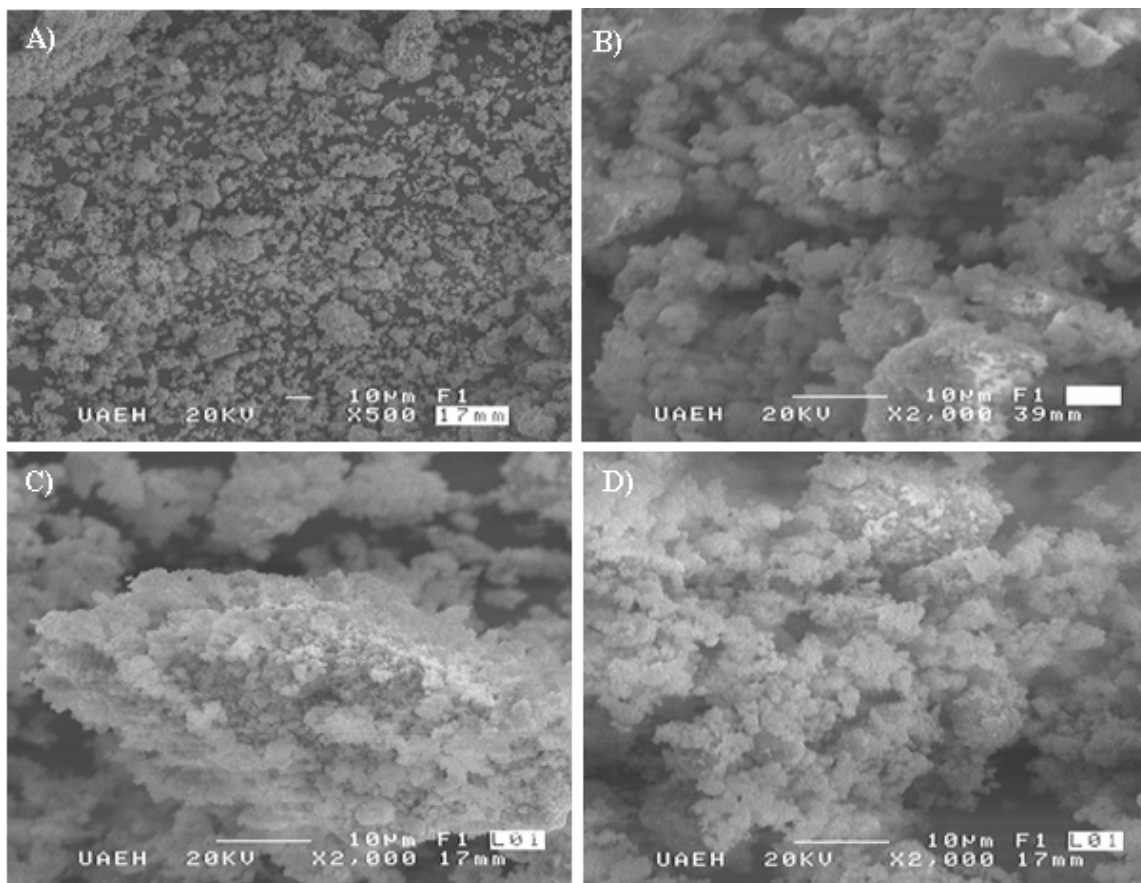


Figura 4.11 fotomicrografías obtenidas por MEB de las mezclas MoO_3 -75Vol% MoO_2 . A y B) 0.5 hrs. C) 4 hrs. D) 16 hrs.

Conclusiones

La molienda de polvos de MoO_3 y MoO_2 se vuelve efectiva cuando se trabaja a una RVB/P de 60 o mayor. El valor máximo de RVB/P estudiado fue de 150. Además, el tiempo más corto encontrado para moler ese polvo es de 0.5 horas.

El uso de mezclas de óxidos permite alcanzar tamaños de partícula más finos que si se moliera un solo óxido. Este efecto se puede entender como si uno de los óxidos en la mezcla actuara como agente de control.

Los resultados de análisis de tamaño de partícula de mezclas de polvos molidos de 50 y 75% vol. de MoO_2 presentan 3 picos angostos y altos en lugar de una sola curva ancha y pequeña. También se observa que cada uno de los picos son independientes del tiempo de molienda en cuanto a su posición en la gráfica de distribución de tamaño de partícula. Esto es inusual en polvos molidos, requiriendo investigación posterior.

Las mezclas de MoO_2 y MoO_3 que presentan mayor efectividad de molienda son las de 50 y 75 % vol. de MoO_2 .

La contaminación de Fe en las moliendas mecánicas fue mínima para todas las condiciones de procesamiento. Este hecho se debió principalmente a que los polvos, por su naturaleza “suave”, evitaron cualquier desgaste de los medios de molienda.

Temas de estudio surgidos del presente trabajo

- ◆ Reducción de tamaño de polvos de MoO_2 y MoO_3 empleando las condiciones encontradas en el presente trabajo pero utilizando agente de control como metanol. Se espera lograr un D50 en el orden de 300 nm.
- ◆ Estudio por microscopía electrónica de transmisión para explicar la presencia de picos angostos y altos en lugar de una sola curva de distribución de tamaño de partícula en las mezclas molidas de polvos, así como en polvo molido de MoO_2 .
- ◆ Sedimentación de las mezclas de polvos molidos donde se observaron tres picos angostos y altos para obtener polvos con un solo valor nanométrico modal.

Glosario

Absorbancia: Medida de la cantidad de luz que absorbe un material, la cual varía de acuerdo a la longitud de onda de la luz incidente.

Aglomerado: Partículas unidas débilmente por adhesión mecánica o por la interacción molecular (fuerzas de Van Der Waals).

Agregado: Partículas unidas en su superficie por enlaces atómicos (por ejemplo, soldadura en frío).

Nanómetro (nm): Unidad de longitud equivalente a una mil millonésima parte de un metro ó 10^{-9} metros.

Nanopartícula: Partícula que cuenta con una o más dimensiones en el rango de los 100 nm.

Óxidos suaves: En este trabajo se considera como óxidos suaves aquellos que tienen una dureza mohs inferior a 5.

Partícula: En materia sólida, una unidad conveniente o identificable de una subdivisión presente, ordinariamente aplicada para materiales no consolidados o para suspensiones. Puede ser un cristal, un fragmento molido u otro aglomerado pequeño.

Referencias

- [1] George S. Brady, Manual de materiales, Edición continental (1965), pp.765.
- [2] <http://es.wikipedia.org/>
- [3] Sydney Haver, “Introducción a la metalúrgica física”, segunda Edición, Mc. Graw- Hill, pp. 599-603, 622, 623, (1988).
- [4] C.C. Koch y R.H. Hershberger, “Powder Metal Technologies and Applications”, volumen 7, pp. 53-63, 72-79, (1998).
- [5] <http://cabierta.uchile.cl/revista/21/articulos/pdf/edu1.pdf>
- [6] J. Guerrero-Paz, “Milling of molybdenum oxides studied by thermogravimetry”, in progress, 2008.
- [7] P.R.Soni, “Mechanical Alloying fundamentals and applications”, Cambridge International. pp 19-23.
- [8] Virginia Flores, “Refinamiento de tamaño de partículas metálicas por molienda en húmedo”, tesis, UAEH, pp. 18,19. (2003).
- [9] Testing and Calculation- F. C. Bond, “Mineral Processing Handbook” Normal L. Weiss, pp. 3A-19 3A-22 (1985).
- [10] Antonio Trejo,” Obtención de nanopartículas de MoO₃ en un molino de baja producción”, tesis, UAEH, pp. 5-7. (2005).
- [11] P.D.I.I. Fredy Eli Tapia Pineda,” Obtención De Nanopolvos De Mo A Partir De La Molienda y Reducción Térmica de MoO₃.” Tesis en revisión en el CIMyM, UAEH, (2005).
- [12] Z. Hussain. Ph. D. thesis, University of London, United Kingdom 1987.