

II Antecedentes

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

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

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

II.I Beneficio.

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

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

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

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

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

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

Masa molecular	339.68	g/mol
Temperatura de fusión	550	°C
Temperatura de ebullición	1080-1090	°C
Dureza	2 – 2.5	HB

II.I.I Flotación.

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

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

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

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

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

II.I.II Separación de ganga por fusión.

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

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

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

II.II La energía de microondas.

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

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

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

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

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

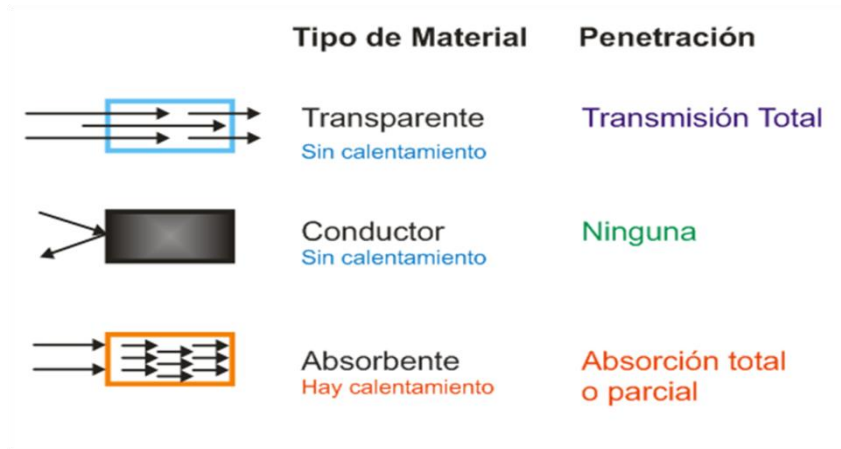


Figura 1. Tipos de comportamiento frente a las microondas [2].

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

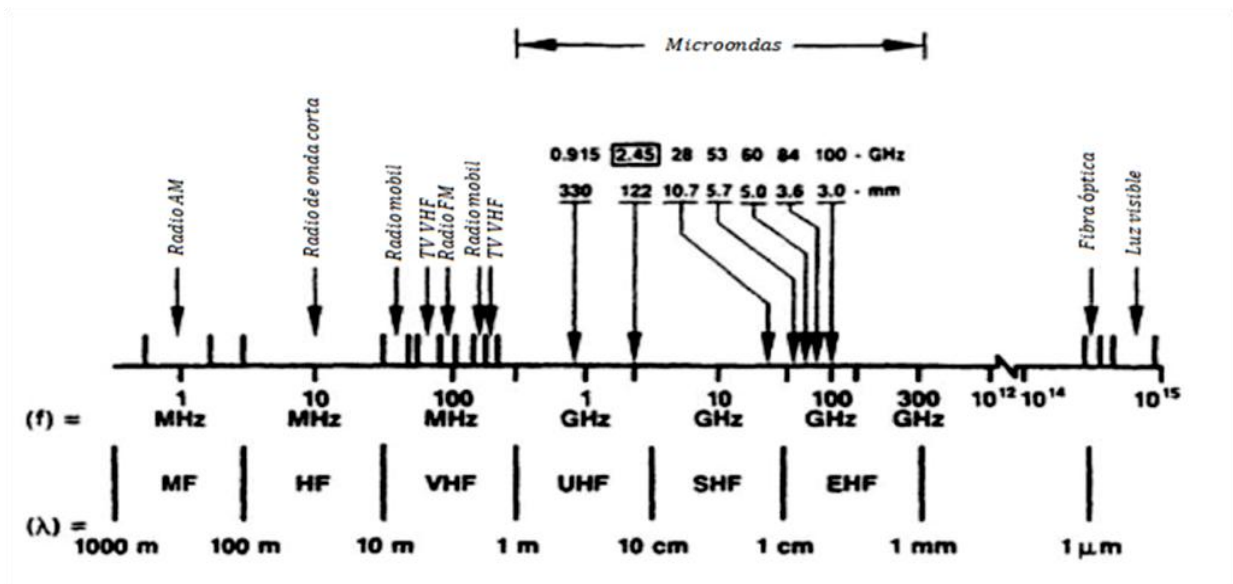


Figura 2. Clasificación de las radiaciones mostrando la frecuencia y rango [25, 26].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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