



9
707

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE LOS OXIDANTES SOBRE LA
FLOTACION DE LA PIRITA



EXAMEN DE PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

JOSE DANIEL GOMEZ CRUZ



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO :

Presidente: Prof. José Luz González Chávez.

Vocal: Prof. Antonio Huerta Cerdan.

Secretario: Prof. Rosa Elva Rivera Santillán.

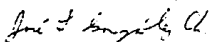
1er. Suplente: Prof. Germán Orozco Gamboa.

2do. Suplente: Prof. Tezozomoc Pérez López.

Sitio donde se desarrolló el tema:

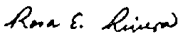
Lab. de Metalurgia Extractiva, Depto. de Ing. Química Metalúrgica Edificio "D", y Lab. 103, Depto. de Química Analítica, Div. Est. Pg. Facultad de Química Ciudad Universitaria.

Asesor del Tema:



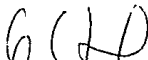
Dr. José Luz González Chávez.

Supervisor Técnico:



Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

Sustentante:



José Daniel Gómez Cruz.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Sr. José Gómez y Sra. María Cruz por todo su amor, confianza y apoyo.

A la Universidad Nacional, por brindarme la oportunidad de llegar a ser un poco mejor.

Al Dr. José Luz González Chávez por su amistad, asesoría, apoyo conseguido, así como por todas las facilidades brindadas durante el desarrollo del presente trabajo.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por todas las facilidades brindadas durante el desarrollo de la etapa experimental del presente trabajo.

A todos mis amigos y compañeros que en algún momento me brindaron su ayuda.

| MUCHAS GRACIAS. |

Muy pocos poseen valor para ser juiciosos, pues serlo implica olvidarse de la seguridad personal y entregarse al riesgo de vivir; aceptar el dolor como condición de la existencia, cortejar la duda y la obscuridad, armarse de tenacidad en el conflicto y aceptar siempre las consecuencias de vivir y de morir."

Morris West.

" Si cada vez que tropiezas te sabes levantar, llegará el momento en que no caerás jamás."

Anónimo.

" No busques el camino que deba conducirte, busca el sendero que permita dejar tu huella."

Anónimo.

INDICE

Resumen	
Capítulo I.	
Introducción	1
Objetivos	5
Capítulo II. Parte bibliográfica	
II.1 Desarrollo de la flotación de minerales sulfurados	6
II.1.1 Angulo de contacto y flotabilidad	7
II.1.2 La doble capa eléctrica en la interfase mineral-solución acuosa	8
II.1.3 Cálculo de la movilidad electroforética y del potencial zeta por microelectroforesis	10
II.2 Estructura y propiedades de la pirita (FeS₂)	11
II.3 Características de los colectores tipo xantato empleados en la flotación de minerales sulfurados (FeS₂)	12
II.3.1 Mecanismos propuestos para la acción de colectores tipo xantato sobre pirita	13
II.4 Depresión de la pirita	16
II.4.1 Análisis de los fenómenos de catálisis electroquímica a partir de las curvas intensidad-potencial (i-E)	16
II.4.2 Papel de los depresores	19
II.4.2.1 Depresión por efecto de potencial	19
II.4.2.2 Depresión por tratamiento químico del sulfuro	21
II.4.2.3 Depresión por efecto de adsorción	22
II.4.3 Empleo de agentes depresores de pirita	22

Capítulo III.	
Parte experimental	26
Capítulo IV.	
Resultados y discusiones	31
Capítulo V.	
Conclusiones	46
Bibliografía	48

RESUMEN.

En el presente trabajo, se investiga la influencia de los oxidantes: hipoclorito y permanganato en la flotación de la pirita, empleando colectores xantato. Por medio de técnicas electroanalíticas, se estudia la naturaleza y cinética de las reacciones de oxidación del mineral por los oxidantes estudiados; se propone un mecanismo de tipo electroquímico para la interpretación del comportamiento del sistema bajo estudio.

Se presentan los resultados de mediciones de potencial electrocinético, las cuales, ponen en evidencia las modificaciones superficiales que experimenta el mineral por acción del agente oxidante y/o el colector. Finalmente, se realizan pruebas de flotación en una celda Hallimond: primeramente empleando pirita natural con la cual se estudia el efecto de la concentración y de la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector; posteriormente pruebas de flotación con pirita tratada con oxidante. Los resultados obtenidos en ambos casos son contrastados, evaluando el efecto de los oxidantes investigados sobre la flotabilidad de la pirita.

CAPITULO I

INTRODUCCION.

El campo de la metalurgia extractiva abarca una gran cantidad de procesos tanto físicos como químicos que intervienen en la obtención de un metal a partir de su mineral. Uno de los primeros pasos encaminados hacia este fin es el proceso de flotación, el cual está caracterizado por la separación sólido-sólido que tiene lugar; este proceso provee los medios de separación de los componentes valiosos de una mena, produciendo así un concentrado mineral adecuado para alimentar eficientemente operaciones subsecuentes tales como procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos.

Actualmente es indudable, que el proceso de flotación es el método de procesamiento de minerales de interés económico más importante y versátil. A pesar de su extraordinaria importancia económica, nunca ha despertado un gran interés general, por lo que el conocimiento sobre el tema es relativamente limitado. La falta de interés por la investigación de dicho proceso se debe, en parte, a que las instalaciones de flotación se encuentran situadas principalmente en regiones alejadas donde se explotan los filones metalíferos y por otra parte, el proceso de flotación como tal, no ha sido el resultado de investigaciones básicas sino que se ha desarrollado a través de los años por métodos empíricos poco espectaculares. De esta manera se han podido obtener reglas de carácter general, como la necesidad de operar a un potencial redox suficiente o de modular el pH del medio [1].

La flotación ha permitido el beneficio de yacimientos minerales complejos y de baja ley, cuya concentración por otros métodos sería antieconómica. La teoría de la flotación aprovecha las diferencias de las propiedades físico-químicas entre los minerales constituyentes de una mena para llevar a cabo separaciones específicas de interés comercial; a partir de este sencillo concepto se ha desarrollado una técnica refinada de gran versatilidad en sus aplicaciones y de gran sensibilidad para la separación. A pesar de ésto, la teoría que rige a éste proceso es compleja y aún no es totalmente comprendida [1,2,3].

En el proceso de flotación, partículas de mineral relativamente finas y bajo condiciones especiales (potencial, pH, hidrofobicidad superficial), se adhieren a burbujas de una corriente de aire ascendente a través de la pulpa acuosa (suspensión en agua del mineral molido) siendo arrastradas a la superficie, en donde quedan retenidas sosteniendo las partículas del mineral, al formarse una capa estable de espuma que impide la sedimentación de las partículas por reventamiento de las burbujas. Para lograr la separación de los constituyentes de un mineral complejo se acondiciona la pulpa con diferentes reactivos, los cuales interactúan con la superficie de las partículas minerales acentuándose las diferencias en las propiedades físico-químicas superficiales existentes entre ellos, debido a la diferente respuesta a los reactivos químicos empleados en flotación. La afinidad y adherencia de las partículas por la fase gaseosa es lograda mediante la adición de un reactivo químico llamado colector que hace a las partículas de mineral hidrofóbicas o repelentes al agua, determinando la formación de un ángulo de contacto entre la superficie mineral y la superficie de la burbuja, además, gracias al uso de espumantes se facilita la formación de una "cama" de espuma mineralizada en la superficie de la pulpa de donde se recolecta posteriormente. Otro tipo de agentes químicos, empleados para controlar el proceso de flotación son los reguladores cuya función es intensificar o reducir la acción del colector aumentando de esta manera la selectividad del colector hacia ciertos minerales. Dentro de la clasificación de los agentes reguladores, tenemos que para inhibir la flotación de ciertos minerales se añaden depresores o modificadores de pH, posteriormente la flotación de estos minerales puede efectuarse con el uso de activadores. Existen un gran número de agentes químicos empleados en flotación, los factores principales que determinan su selección son: las formas minerales (sulfuros, especies oxidadas y/o metálicas) y la complejidad del mineral (la asociación de los minerales valiosos entre sí y con los minerales de la ganga). Sin duda, el fenómeno de depresión-activación que tiene lugar en los procesos de flotación selectiva en donde se tratan grandes cantidades de minerales complejos, es el que reviste mayor importancia industrialmente, debido a la necesidad de producir concentrados de grado comercial aceptable [2,3,4].

Un ejemplo clásico, es el beneficio de menas complejas de cobre-plomo-zinc frecuentemente asociadas con grandes cantidades de pirita, lo cual incrementa el problema de recuperación y selectividad. La práctica estándar es la depresión selectiva de los minerales de zinc y la pirita (FeS_2) por adición de cianuro (NaCN), usualmente en combinación con sulfato de zinc (ZnSO_4). Primeramente, es flotado en medio básico un concentrado de cobre-plomo en forma conjunta o "bulk", siendo separados en una etapa posterior. Después de la flotación del concentrado bulk, los minerales de zinc son activados empleando sulfato de cobre (CuSO_4), sin embargo, durante la etapa de acondicionamiento, también la pirita puede activarse, si éste se presenta, usualmente se contrarresta adicionando en primer término la cal (CaO) con el objeto de aumentar el pH y deprimir a la pirita debido a que el calcio se fija sobre su superficie, acondicionando posteriormente con sulfato de cobre para activar sólo los sulfuros de zinc, la limpieza de los concentrados de zinc se realiza a valores de pH mayores a 10 ($10 < \text{pH} < 12$) [4,5,6].

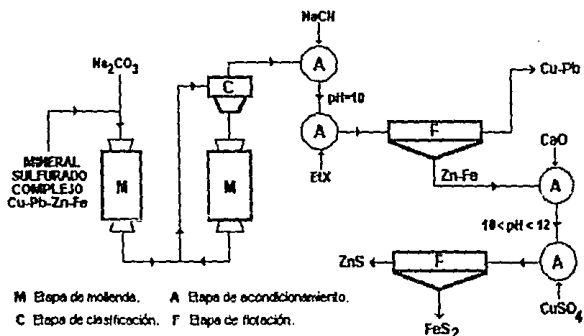


Fig.1 Diagrama de flujo para el tratamiento de una mena sulfurada compleja base Cobre-Plomo-Zinc-Hierro.

Un constituyente común de los depósitos minerales sulfurados es la pirita, por lo que su flotación o depresión es técnicamente importante durante la separación de los componentes valiosos de la mena. La pirita es flotada cuando contiene metales preciosos (Au, Ag) y cuando

necesita ser separada de minerales oxidados tales como Casiterita (SnO_2) y Scheelita (CaWO_4). Generalmente es deprimida en los procesos de flotación, durante la separación de minerales sulfurados, tal como sucede en el ejemplo anterior [6,11].

Por otra parte, la recuperación de azufre elemental a partir de pirita, ha retomado un gran interés estando destinado a la elaboración de ácido sulfúrico para preparar ácido fosfórico y posteriormente fertilizantes. Un recurso energético potencial es el llamado carbón de piedra (o carbón mineral), por lo que su separación de la pirita por flotación, podría llegar a ser un proceso importante en un futuro cercano [11,12].

Es evidente la necesidad de entender los mecanismos que gobiernan a un sistema de flotación, pues actualmente se ha alcanzado un punto en que para mejorar un proceso se requiere de un profundo conocimiento de sus fundamentos.

Contrariamente a lo observado en el caso de los minerales oxidados, se constata que la flotación de sulfuros se afecta de manera importante por las condiciones de potencial. En el presente trabajo, se describe una nueva vía de tratamiento de minerales, haciendo intervenir agentes oxidantes que pueden activar o deprimir los sulfuros según diferentes mecanismos.

OBJETIVOS

a) Estudiar el comportamiento electroquímico de la pirita en presencia de los oxidantes hipoclorito y permanganato, determinando la estequiometría y cinética de las reacciones involucradas en el sistema mineral-oxidante, por medio de técnicas electroanalíticas.

b) Constatar por medio de mediciones electrocinéticas, las modificaciones superficiales experimentadas por la pirita al interactuar con una especie oxidante y/o colectora.

c) A partir de pruebas de flotación, estudiar el efecto de la concentración y de la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector (E₁X, I_sX, A₁X y HX) sobre la flotabilidad de la pirita.

d) A partir de pruebas de flotación, estudiar el efecto de los oxidantes empleados sobre la flotabilidad de la pirita.

e) Relacionar las características electroquímicas y electrocinéticas, con el comportamiento que exhibe la pirita durante la flotación al interactuar con hipoclorito y permanganato.

f) Proponer el mecanismo de reacción que describa al sistema bajo estudio.

CAPITULO II

PARTE BIBLIOGRAFICA.

II.1 Desarrollo de la flotación de minerales sulfurados.

Durante la segunda mitad del siglo pasado se ensayaron varios procedimientos rudimentarios de flotación que carecían de las dos características más importantes del proceso moderno: el empleo de cantidades mínimas de colectores y una corriente de burbujas de aire, las cuales transportan los gránulos convertidos en hidrofóbicos por acción del colector. Estas ideas aparecieron por primera vez en una famosa patente británica (concedida en 1905 a H. L. Sulman, H. F. Picard y J. Ballot) y se explotaron vastos y complejos depósitos de sulfuros de zinc y plomo en la región de Broken Hill en Australia. En muy poco tiempo la flotación alcanzó un alto grado de eficiencia en la metalurgia.

Al principio se emplearon como colectores, ácidos grasos impuros o aceite de pino por la sencilla razón de que proporcionaban el resultado deseado, sin embargo, un descubrimiento de gran importancia fue la introducción de los xantatos como colectores de minerales sulfurados. A pesar de la forma empírica en que se introdujeron, su empleo constituyó un avance importante debido a su elevada selectividad.

El éxito de los xantatos y de otros colectores sintéticos, así como de otros tipos de agentes químicos (depresores, activantes y espumantes), empleados en los procesos actuales de flotación selectiva de minerales complejos, han estimulado la investigación sobre la flotación. Aunque la finalidad de los trabajos de investigación en este campo ha consistido durante un buen tiempo en explicar el éxito de los procesos existentes [1,7].

II.1.1 Angulo de contacto y flotabilidad.

La mayor parte de los minerales en estado natural no son repelentes al agua, por lo que es necesario emplear colectores para modificar sus propiedades superficiales cuando requieren ser flotados. Cuando una partícula mineral se adhiere a una burbuja, en el punto de contacto gas-sólido-líquido, se determina la formación de un ángulo de contacto finito θ , formándose las interfases sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas. Cada una de estas interfases posee una energía interfacial γ , (figura 2).

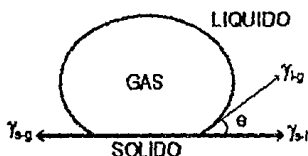


Fig.2 Angulo de contacto (θ).

Asumiendo una condición de equilibrio termodinámico, el sistema puede ser representado matemáticamente por medio de la ecuación de Young (ecuación 1).

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos \theta \quad (1)$$

Donde:	tensión interfacial:
γ_{s-g}	sólido-gas
γ_{s-l}	sólido-líquido
γ_{l-g}	líquido-gas

La ecuación 1 puede combinarse con la ecuación de Dupré (ecuación 2) para evaluar el trabajo de adhesión (W_{s-g}) entre la partícula mineral y la burbuja (ecuación 3).

$$W_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} - \gamma_{s-g} \quad (2)$$

$$W_{s-g} = \gamma_{l-g} (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

Considerando que γ_{l-g} permanece constante para las concentraciones de colector empleadas en la flotación, es evidente de la ecuación 3, que cuando θ aumenta, el valor de $\cos \theta$ disminuye, incrementándose el trabajo de adhesión, y por consiguiente, la "flotabilidad" del mineral [6,7,8].

La medición de ángulos de contacto no ha sido aplicada hasta ahora en el control de una planta, pero constituye una herramienta útil en la investigación ya que permite evaluar la adsorción de un colector en una superficie mineral determinando indirectamente su flotabilidad en condiciones ideales [7].

Otros investigadores se han dedicado al estudio de la interfase mineral-solución, con el fin de establecer la naturaleza de las interacciones químicas entre una superficie mineral con los agentes químicos empleados en la flotación ya sean colectores, activadores, depresores, etc. Se cree que tales fenómenos de interacción están controlados en la mayoría de los casos por la llamada "doble capa eléctrica".

II.1.2 La doble capa eléctrica en la interfase mineral-solución acuosa.

En suspensiones acuosas de minerales, las partículas poseen casi invariablemente una carga superficial, la cual generalmente es negativa. Esta carga superficial puede resultar de uno o más de los siguientes factores: disolución desigual de iones en la estructura cristalina, defectos naturales en la red cristalina del mineral o rompimiento de enlaces como resultado de la comminución del mineral [1,2,5].

Debido a esta carga superficial, los iones de carga opuesta (positivos) llamados "contra-iones", serán atraídos hacia la superficie intentando minimizar la carga neta sobre ésta, formando una rígida capa adyacente alrededor de la superficie mineral conocida como **capa de Stern**. A su vez otros contra-iones aún son atraídos por la superficie cargada, pero rechazados por la **capa de Stern**, así como por otros iones de la misma carga que intentan acercarse a la superficie, teniendo como resultado la formación de una **capa difusa de contra-iones**. Los contra-iones

están en alta concentración cerca de la superficie del mineral, pero ésta disminuye gradualmente con la distancia; en forma similar aunque opuesta, ocurre el mismo fenómeno con los iones que poseen la misma carga que la superficie mineral, denominados "co-iones", estableciéndose de esta manera un equilibrio dinámico en la atmósfera iónica que rodea a la partícula mineral (figura 3). La densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos, ésta es mucho mayor cerca de la partícula cargada pero decrece gradualmente hasta cero, conforme las concentraciones entre iones de carga opuesta se asemejan (figura 4).

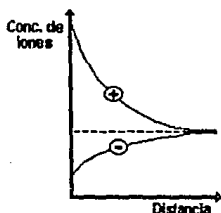


Fig.3 Variación en la concentración de iones.

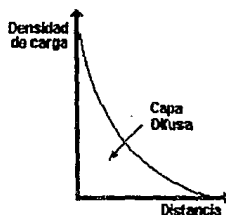


Fig.4 Variación de densidad de carga.

La doble capa se forma de los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa; su espesor está en función del tipo y concentración de los iones presentes en el medio. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen las capas que forman la doble capa eléctrica, conocido como potencial zeta (figura 5), el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse, tomándose por esta razón como una medida conveniente de carga. La medición del potencial zeta en especies minerales en contacto con diversos agentes químicos empleados en flotación, puede ser una excelente herramienta para lograr entender mejor los mecanismos de interacción en la interfase mineral-solución acuosa [5,9,10].

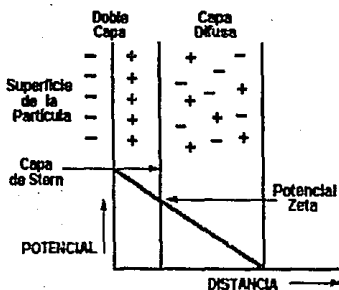


Fig.5 La Doble Capa Eléctrica.

La determinación del potencial electrocinético, permite en general poner en evidencia la modificación de las propiedades de superficie.

II.1.3 Cálculo de la movilidad electroforética y del potencial zeta por micro-electroforesis.

La electroforesis es la inversa de la electroósmosis: en este caso, el líquido está inmóvil (sobre el plano de medida), las partículas se desplazan bajo el efecto de una diferencia de potencial. Se aplica una diferencia de potencial en los bornes de dos electrodos creando un campo eléctrico en la celda de medida. Bajo el efecto de este campo, las partículas se desplazan hacia el ánodo o hacia el cátodo a través del líquido, según su carga. Se mide la velocidad de desplazamiento o movilidad electroforética que se convierte en potencial electrocinético a través de la ecuación de Smoluchowski:

$$V = D\zeta E / 4\pi\eta$$

donde:

V = Movilidad electroforética.

D = Constante dieléctrica.

ζ = Potencial electrocinético.

E = Diferencia de potencial.

η = Viscosidad.

En este caso, el movimiento de las partículas es semejante a las fuerzas actuando sobre la doble capa. El cálculo de la movilidad electroforética puede deducirse de la relación precedente de Von Smoluchowski. Esta expresión tiene las restricciones siguientes:

- La partícula debe estar aislada en el líquido.
- El valor de la conductancia debe ser pequeño y no influenciar el campo externo.

Cabe señalar que esta relación es válida cuando el tamaño de las partículas es pequeño (inferior a $10\ \mu\text{m}$).

II.2 Estructura y propiedades de la pirita (FeS_2).

La pirita tiene una estructura cristalina cúbica, en la cual los iones ferroso Fe^{2+} están colocados en las esquinas; los centros de las caras están ocupados por iones azufre arreglados en pares llamados "dum-bell", el azufre de la pirita se encuentra como S_2^- . El enlace es predominantemente covalente; la pirita tiende a oxidarse completa y fácilmente en aire en comparación con otros sulfuros, lo cual puede contribuir a que su comportamiento electrocinético y en la flotación sea diferente de otros sulfuros. En solución acuosa los productos de oxidación incluyen: Fe^{2+} , H^+ y SO_4^{2-} en el rango de pH ácido-neutro y H^+ , así como especies oxidadas del hierro sobre la superficie en medio alcalino. A valores de pH muy bajos, el azufre elemental es estable en el sistema de la pirita; otra propiedad de la pirita que se cree juega un importante papel durante la flotación, es su relativa solubilidad en medio acuoso [11,12].

La heterogeneidad superficial química y física que presenta la pirita es una propiedad general de los minerales sulfurados, debido a la naturaleza no-estequiométrica de componentes naturales y otras inclusiones minerales. La variabilidad en el carácter químico es usualmente debido al ambiente deposicional y puede crear diferencias en cuanto al comportamiento de este mineral durante la flotación de diferentes muestras de pirita [14].

Los minerales sulfurados pueden ser agrupados en dos tipos: reversibles y pasivados, basándose en su comportamiento electroquímico en soluciones acuosas [14,15]. En el grupo pasivado se encuentra la pirita además de la calcopirita (CuFeS_2) y bornita (Cu_5FeS_4); la

superficie de estos sulfuros pasivados está normalmente recubierta con una película de productos de oxidación. La pirita es un semiconductor tipo n y esta característica se cree puede influir sobre la cinética de la flotación [16].

II.3 Características de los colectores tipo xantato empleados en la flotación de minerales sulfurados (FeS_2).

Los xantatos son colectores ampliamente utilizados en la flotación de los minerales sulfurados. La respuesta de la pirita a los xantatos y a otros tipos de agentes químicos es empleada ventajosamente a nivel industrial. Este tipo de colectores llamados aniónicos (se disocian en iones en solución acuosa) pertenecen al grupo sulfhidrilo (basados en azufre bivalente). Las moléculas de los xantatos son heteropolaras, es decir, su estructura está formada por un grupo polar ($-\text{OCS}_2^-$) que se adhiere a la superficie mineral y otro grupo no-polar (cadena hidrocarbonada, R), que se orienta hacia el seno de la pulpa (figuras 6 y 7) impartiendo características hidrofóbicas [3,14,15].

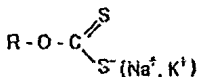
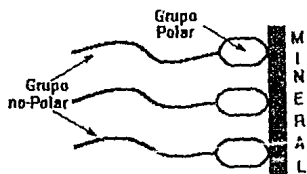
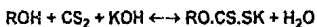


Fig.6 Acción del colector sobre el mineral. Fig.7 Estructura de los xantatos.

Los xantatos se preparan haciendo reaccionar un hidróxido alcalino, un alcohol y disulfuro de carbono.



Los xantatos que más ampliamente se usan son el etílico, isopropílico, isobutilico, amílico y hexílico. Con base en estudios realizados, se sabe que el poder colector de los xantatos se

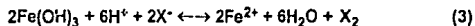
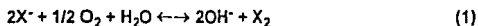
incrementa conforme aumenta la longitud de su cadena hidrocarbonada, aunque su solubilidad disminuye en la misma proporción [3,16,17].

II.3.1 Mecanismos propuestos para la acción de colectores xantato sobre pirita.

Se han propuesto diferentes mecanismos para tratar de explicar la forma en que el colector se adhiere a la superficie mineral. Gaudin, Sutherland y Wark [11,19] propusieron que la flotación de la pirita era causada por la adsorción de iones xantato, siendo regulada además por la adsorción competitiva de otros iones (OH^- , HS^- , CN^- , etc.). Por otro lado Taggart y colaboradores [11] pensaron que la flotación de la pirita se debía a un mecanismo que involucraba la oxidación de hierro en la superficie mineral a Fe^{3+} y la subsecuente precipitación de xantato férrico en la superficie. En otro estudio, Gaudin y Wilkinson [14,19] demostraron que el xantato férrico no se encuentra presente sobre la superficie del mineral; ellos produjeron una fase de benceno conteniendo xantato férrico extraído de pirita molida en presencia de xantato, sin embargo, la cantidad obtenida fue demasiado pequeña en comparación con la cantidad extraída a partir de la pirita resultante de la flotación, demostrando que lo propuesto por Taggart no ocurre. Fuerstenau et al.[11] han reportado que en un sistema pirita-xantato libre de oxígeno, los iones xantato parecen ser quimiadsorbidos sobre pirita, mientras que para el mismo sistema pero en presencia de oxígeno, se encontró que las especies activas son no-iónicas con base en resultados de experimentos electrocinéticos en los cuales no se observa efecto del xantato sobre el potencial zeta. Los productos de interacción del sistema pirita-xantato-oxígeno han sido identificados por varios investigadores (Fuerstenau et al., Majima y Takeda, Allison) mediante espectroscopía UV e IR, encontrando el correspondiente dixantógeno (X_2) [11,12,14,21]; por otra parte Gaudin, de Bruyn y Mellgren también han sugerido al dixantógeno como la especie adsorbida en sus experimentos radiométricos de adsorción de xantato sobre pirita [19].

El consenso general muestra que, el dixantógeno es la especie colectora activa en la flotación de la pirita, aunque el mecanismo de formación y su posterior adsorción en la interfase pirita-solución acuosa no han sido completamente elucidados.

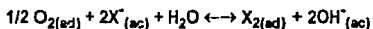
Se han propuesto mecanismos electroquímicos en la interpretación de la flotación de la pirita [12,14], pues se cree que este mineral presenta sitios catódicos y anódicos debido a su heterogeneidad superficial, lo cual puede promover reacciones electroquímicas tales como la oxidación de xantato a dixantógeno. Fuerstenau et al. [14] proponen tres posibles mecanismos para la formación de dixantógeno:



El primer mecanismo fue ignorado [19], argumentándose que si la reacción de oxidación ocurriera, el pH debería incrementarse significativamente durante el acondicionamiento en ausencia de pirita, lo cual no sucede. Fuerstenau et al. proponen que la oxidación de xantato a dixantógeno es aparentemente afectada ya sea por Fe^{3+} o $Fe(OH)_3$ en estos sistemas [12,19].

Por otro lado, Peters y Majima [14] aceptan que la pirita ordinaria se encuentra en un estado "pasivo" después de ser expuesta al aire y que la formación de esta película superficial puede adsorber oxígeno o un compuesto azufre-oxígeno. Asumiendo que el oxígeno adsorbido conduce a la pasividad, Majima y Takeda [14,21,22] midieron potenciales redox de varios sistemas xantato/dixantógeno, seguido por medidas de potencial de reposo y experimentos de polarización sobre pirita en solución de xantato. El hallazgo más significativo que se obtuvo fue que el potencial de reposo de pirita en solución de xantato coincide con el potencial redox del par xantato/dixantógeno. Majima y Takeda mencionan que los potenciales redox para un número de sistemas X^- / X_2 son más negativos conforme se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Considerando los factores anteriores, Majima y Takeda [22] proponen el siguiente mecanismo de formación-adsorción de dixantógeno:



Este mecanismo es consistente con el carácter "pasivo" de la pirita y ha sido apoyado por Usul y Tolun [14,21] con base en polarogramas tomados en ausencia y presencia de xantato y

oxígeno, donde la presencia de este último (polarización anódica) causa un incremento del "potencial mixto" provocando una superficie catalizadora para la oxidación de iones xantato a dixantógeno, directamente sobre la superficie de la pirita.

Estudios posteriores hechos por Fuerstenau et al. [11], basados en resultados de movilidad electroforética y experimentos de flotación en celda Hallimond, sugieren, contrariamente a muchas de las proposiciones prevalentes, que los iones xantato no oxidados específicamente adsorbidos en la interfase pirita-solución acuosa y moléculas de dixantógeno, podrían jugar un papel importante durante la flotación. También se menciona que el grado de oxidación de la superficie de la pirita afecta claramente la naturaleza de la interacción con xantato. Gaudin reportó que la pirita no oxidada es fácilmente flotable, pero en cambio la pirita oxidada es comparativamente menos flotable.

Mediciones de potencial electrocinético fueron realizadas por Gaudin et al. [11,14,19] sobre el sistema pirita-solución acuosa (libre de colector) en presencia de oxígeno; ellos reportan un punto isoeléctrico alrededor de pH 7 y no es alterado por la presencia de diferentes concentraciones de xantato (se empleó EtX) aunque fuera de este valor de pH, se tiene un decremento gradual en el potencial electrocinético (o potencial zeta) conforme se incrementa la concentración de xantato. Con base en mediciones de potencial de oxidación [19], la adsorción física podría esperarse en medio ácido, donde la superficie está cargada positivamente, es decir en el rango de pH de 2-6 con bajas adiciones de xantato (se emplearon EtX y AX), la flotabilidad de la pirita puede deberse a atracción electrostática, aunque el mismo comportamiento no se aplica en medio básico en donde el dixantógeno parece ser la especie activa. Para valores de pH > 11, se observa un decremento de la flotabilidad que puede ser atribuido a la inestabilidad y rápida descomposición del dixantógeno.

Estudios realizados por P.K. Ackeman y colaboradores [16] sugieren que la solubilización de hierro a partir de su mineral, favorecida en medio ligeramente ácido (\approx pH de 5.3), puede causar una rápida oxidación del xantato para formar dixantógeno; mencionan que una cantidad de aproximadamente 10^{-4} M de Fe^{3+} convierte menos de una cuarta parte del xantato en

dirigido. Hamilton y Woods [23] encontraron que, conforme se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector, es más fácil oxidar el xantato, favoreciéndose particularmente para más o menos 5 átomos de carbono (C5) en la cadena, en conjunto con la presencia de Fe^{3+} . La situación se complica debido a la disolución natural del mineral que produce al ion ferroso y cuya conversión de Fe^{2+} a Fe^{3+} es muy lenta, excepto en soluciones fuertemente alcalinas. La concentración de colector empleada en flotación decrece conforme se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada del mismo.

II.4 Depresión de la pirita.

El estudio de la depresión de la pirita data desde hace tiempo y es un problema mayor en el tratamiento de los minerales del tipo sulfuros complejos. Se han empleado numerosos reactivos que actúan de diferentes maneras, ya sea directamente sobre el mineral o sobre el colector. Entre estos reactivos podemos citar los cianuros (CN^-) (Elgillani & Fuerstenau), Na_2S (Janetsky et al.) (Cook & Last), SO_2 , SO_3^{2-} , Ca^{2+} (Mbotto, 1982), y el permanganato (MnO_4^-) (Rinelli et al.).

II.4.1 Análisis de los fenómenos de catálisis electroquímica a partir de curvas intensidad-potencial (I-E).

El gran número de trabajos sobre las interacciones colector-sulfuro y la diversidad de técnicas utilizadas señalan la importancia del tema y las dificultades que se presentan para comprender los procesos de flotación y depresión, con el objeto de mejorar la selectividad de las operaciones.

Plaskin [26] puso en evidencia el papel primordial del oxígeno en el caso de la flotación con los tioles. De igual manera numerosos estudios señalan la importancia del potencial, pero las controversias surgen cuando se trata de precisar la naturaleza de la especie responsable de la hidrofobicidad de las superficies minerales.

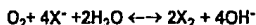
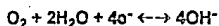
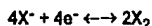
En la flotación de la pirita con los xantatos, interviene un proceso electroquímico de catálisis, ésta es una de las razones por lo que las técnicas electroquímicas y dieléctricas [27] se

utilizan no solamente para analizar los fenómenos que intervienen, sino también para controlar las operaciones de flotación a nivel industrial.

Se admite la formación de dixantógeno (X_2) en el caso de la pirita [19,22], de la arsenopirita ($FeAsS_2$), la calcopirita ($CuFeS_2$) y de la coovelita (CuS)[9], cuando estos minerales están en presencia de una solución de xantato en presencia de oxígeno.

Termodinámicamente, el oxígeno del aire oxida fácilmente a los xantatos ya que sus potenciales naturales están cercanos a 0.0 volts, sin embargo, esta reacción no se produce en ausencia del sulfuro. Por el contrario, ésta se produce rápidamente cuando se introduce un compuesto conductor como la pirita, la calcopirita, el oro, etc.

Para la pirita, la formación del dixantógeno (X_2) hidrófobo proviene de la combinación de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo sobre el grano del sulfuro.



El grano de pirita (figura 8) se comporta como un bielectrodo, de tal manera que se forma sobre su superficie, una capa de dixantógeno hidrófobo, que permite la flotación del sólido. Este grano juega el papel de catalizador electroquímico en la reacción de oxidación del colector por el oxígeno del aire.

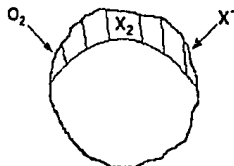


Fig.8 Fenómeno electrocatalítico del mineral conductor.

El análisis de las curvas voltamperométricas correspondientes a los sistemas del sólido, del colector y del oxígeno, permiten entender las condiciones en las que se producen los procesos catalíticos. Para el colector y el oxígeno, la curva voltamperométrica provee la velocidad a la que el xantato se oxida y el oxígeno se reduce sobre un electrodo de pirita en función del potencial que se le aplica. El sólido únicamente interviene como conductor electrónico, sin embargo, también puede sufrir una oxidación, dependiendo del potencial impuesto.

Para que haya catálisis electroquímica, las curvas del colector y del oxígeno deben presentar el siguiente comportamiento (figura 9)

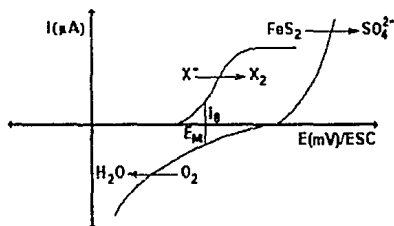


Fig.9 Disposición de las curvas I-E para realizar la flotación.

Se establece una corriente de intercambio i_0 , que es una medida de la velocidad de oxidación del xantato por el oxígeno. El grano de pirita toma un potencial mixto E_M . La forma y la posición de las curvas intensidad-potencial depende de la naturaleza del sulfuro y también es función de la velocidad de difusión de las especies hacia el electrodo.

Las transformaciones electroquímicas se realizan a potenciales diferentes de los que predice la termodinámica. Estos sistemas electroquímicos son frecuentemente lentos, por lo que se puede aprovechar la diferencia del comportamiento electroquímico de los sólidos y de las soluciones para definir las condiciones de flotación selectiva.

Es importante señalar que la disposición de curvas de acuerdo a la figura 9, es una condición necesaria pero no suficiente. Es decir, si se modifica la naturaleza química de la

superficie de la piritita, por ejemplo por adición de cianuro o por oxidación enérgica. Una película de espesor variable puede cubrir el grano de mineral y volverlo menos conductor, o aún aislante si se trata de óxido de hierro. En este caso, la catálisis electroquímica no se puede producir y se interrumpe la formación del dixantógeno hidrófobo, por lo que se produce la depresión.

II.4.2 Papel de los depresores.

La reacción de un reactivo en solución puede alterar el comportamiento electroquímico de los "solutos" y del "sólido", modificando la disposición relativa de las curvas voltamperométricas, volviendo imposible el fenómeno de catálisis electroquímica. A este reactivo se le llama depresor.

Aunque productos como el sulfito y los cianuros se utilizan como depresores desde hace tiempo, los mecanismos no han sido completamente elucidados, dando lugar a interpretaciones frecuentemente contradictorias.

Se pueden clasificar los mecanismos de depresión [28,29,30] en tres categorías:

- 1) Depresión por efecto de potencial sin pretratamiento del sulfuro.
- 2) Depresión por tratamiento químico del sulfuro.
- 3) Depresión por efecto de adsorción preliminar.

II.4.2.1 Depresión por efecto de potencial.

Cuando el sulfuro toma un potencial colocado en la zona donde no puede haber oxidación del colector (caso de FeS_2) o bien oxidación del sulfuro con formación de xantato hidrófobo (caso de PbS), no se observa el fenómeno de flotación (excepto en medio reductor donde los mecanismos son otros).

Esta condición se puede realizar si se agrega un reductor en la solución. En este caso, el oxígeno oxida este compuesto y el potencial que toma el sólido es inferior al observado en ausencia de depresor. Generalmente, este modo de depresión no es selectivo (figura 10).

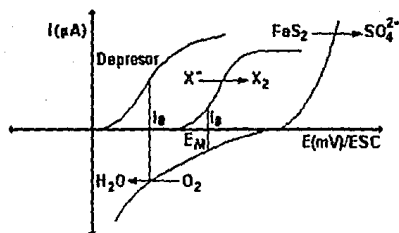


Fig.10 Depresión por efecto de potencial.

La curva de oxidación del sólido se puede desplazar por efecto del pH o de complejación, de tal manera que se coloca junto a la del colector. Este modo de depresión puede ser selectivo en la medida que las reacciones que intervienen dependen de la naturaleza del sólido (figura 11).

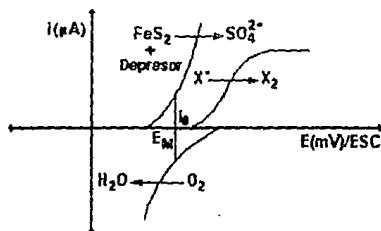


Fig.11 Depresión por efecto del pH o complejación del mineral.

De igual manera, es posible desplazar la onda de oxidación del colector hacia los medios oxidantes al complejarlo. Este modo de depresión no se utiliza en la medida en que los complejos estables y solubles de los xantatos son poco numerosos (figura 12).

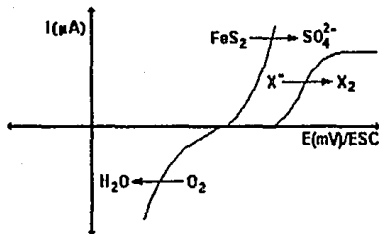


Fig.12 Depresión por efecto de complejación de el colector.

Lo más importante, es la rapidez de los sistemas que intervienen, y no tanto las consideraciones termodinámicas.

II.4.2.2 Depresión por tratamiento químico del sulfuro.

Se puede deprimir un sulfuro modificando la naturaleza química de su superficie con un tratamiento químico antes de realizar las operaciones de flotación.

Si se trata por ejemplo una pulpa de galena con ácido sulfúrico a una temperatura de 35° C [20], se desarrolla una película de sulfato de plomo sobre la superficie de la galena, la cual vuelve imposible su flotación; aún después de lavada.

Se sabe que es posible deprimir la pirita, mediante una aereación prolongada en medio básico. En este caso, las medidas de potencial deben considerarse con cuidado. Se puede obtener un potencial compatible comúnmente con la flotación y no producirse ésta. Esto debido a que las curvas intensidad-potencial correspondientes al oxígeno, al xantato y al sólido, son modificadas por tratamiento químico. Sin embargo, el potencial no es un parámetro suficiente para precisar condiciones favorables para la flotación.

II.4.2.3 Depresión por efecto de adsorción.

Los fenómenos de adsorción tienen un papel fundamental en la formación de la especie hidrófoba por catálisis electroquímica. No es suficiente con que las condiciones termodinámicas se cumplan para tener una flotación adecuada, se necesita también, que la estructura del soluto y del sólido siga un cierto número de criterios [29,30].

La velocidad a la que el colector se oxida al electrodo de pirita depende de la adsorción de las especies X^- , X_2 , y O_2 a nivel de la superficie. Las curvas intensidad-potencial correspondientes a X^- y O_2 traducen de manera global estos fenómenos.

Una especie "extraña" puede modificar considerablemente la adsorción de las especies presentes.

La adsorción precedente de un soluto sobre el sulfuro puede volver imposible la flotación. Se deben, en los casos favorables, poder observar estos fenómenos con las curvas intensidad-potencial. En el caso de los sistemas lentos, la velocidad de las reacciones electroquímicas I_0 , y los coeficientes de transferencia α y β (parámetros cinéticos) de la naturaleza del electrodo.

En el caso de la flotación de los sulfuros, podemos esperar un desplazamiento relativo de las curvas del oxígeno y del colector como resultado del fenómeno de adsorción. Estos desplazamientos dependen de la naturaleza del sulfuro y se pueden aprovechar para realizar flotaciones selectivas (se han realizado pruebas con almidón, ácidos aminados, etc).

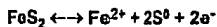
II.4.3 Empleo de agentes depresores de pirita.

El empleo de agentes depresores, tiene la finalidad de incrementar la selectividad durante la flotación, previniendo la flotación de minerales específicos. Los agentes químicos comúnmente empleados son: sales inorgánicas las cuales compiten con el colector para adherirse a la superficie mineral.

La depresión puede ocurrir por diferentes mecanismos: acrecentamiento de la oxidación superficial, inhibición de la oxidación del colector, decremento de la concentración de oxígeno.

lenta reducción de oxígeno o por otras reacciones anódicas adicionales más favorables que la oxidación del colector [14,28].

Con base en su comportamiento electroquímico en solución acuosa, la pirita es clasificada como un mineral sulfurado pasivado [15], en compañía de la calcopirita y bomita, normalmente la superficie de este tipo de minerales está cubierta con una película de productos de oxidación. Estudios hechos han comprobado lo anterior sugiriendo que la pirita se encuentra normalmente cubierta por una película de óxido de hierro, la reacción de oxidación se propone como:



La mayoría de las evidencias experimentales aceptan que esta reacción es la primera reacción de oxidación de la pirita.

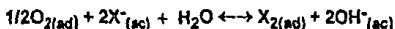
Se sabe que el dixantógeno es el producto de oxidación en la superficie de los minerales sulfurados pasivados por lo que la depresión podría ocurrir si:

- a) el mineral es oxidado formando una película hidrofílica (óxido o hidróxido).
- b) el depresor descompone al dixantógeno por reducción, o
- c) el depresor reacciona química o electroquímicamente formando un recubrimiento hidrofílico (metal-sal depresora).

La flotación selectiva de minerales sulfurados está basada en el efecto depresante sobre minerales individuales. La pirita es fácilmente deprimida por cianuro e hidróxidos y no tan fácil por aniones sulfuro, los cuales deprimen otros minerales sulfurados dando así variados métodos de flotación selectiva [3,5,14].

II.4.3.1 Depresión con hidróxidos.

El dixantógeno producido en la superficie de la pirita por oxidación del xantato, puede ser desadsorbido por competición en la adsorción con iones calcio o sodio, formando películas mezcladas de $\text{Fe}(\text{OH})$, $\text{FeO}(\text{OH})$, CaSO_4 , y CaCO_3 , una depresión completa puede ocurrir cuando KOH , NaOH , K_2CO_3 , o H_2SO_4 son usados para el control de pH [3,14]. Probablemente la clave del mecanismo depresivo se encuentre en la ecuación propuesta por Majima y Takeda:



La cual indica, que un incremento en la cantidad de iones OH^- provoca un desplazamiento hacia la izquierda de la reacción, impidiéndose así la formación de dixantógeno sobre la superficie del mineral [14,17].

II.4.3.2 Depresión con Cianuro.

La depresión de pirita con cianuro se establece mediante un mecanismo en el cual la oxidación de la superficie del mineral y del xantato es inhibida debido a la formación en la superficie de especies $Fe(CN)_6^{4-}$, la cual se propone como responsable para la depresión. La formación de esta especie, se cree puede darse mediante la interacción de iones liberados de la superficie bloqueando la oxidación del colector.

La flotación selectiva de minerales de plomo y cobre, de esfalerita y pirita, por depresión de estos dos últimos, es un proceso extremadamente importante. El cianuro se emplea en la flotación selectiva, pero su uso causa problemas con el desecho de aguas de proceso, disolución de oro y plata contenidos en minerales sulfurados tales como la pirita; el cianuro es extremadamente tóxico y debe manejarse con gran cuidado, además de ser costoso [3,24]. En Japón se ha empleado recientemente sulfito (SO_3^{2-}) como depresor en lugar del cianuro. Se reconoce que los iones sulfito deprimen la pirita entre pH 6 y 8 pero no se tiene una explicación clara del mecanismo de la depresión [24]. Así mismo se sabe que sales ferrosas y férricas pueden deprimir la pirita [14].

II.4.3.3 Depresión con oxidantes.

Algunos otros iones se han propuesto como depresores, siendo el dicromato y el permanganato dos de los más efectivos, siendo éstos oxidantes fuertes. El mecanismo depresor por medio de estas sales aún no es bien entendido, se podría pensar que producirían dixantógeno por oxidación promoviendo la flotación, aunque lo anterior podría suceder en la fase acuosa más bien que en la interfase mineral-solución.

G. Rinelli [33] reporta que la acción depresora del permanganato ocurre a concentraciones en exceso de 10^{-4} M. En todo el rango de pH estudiado (pH 5,7 y 11), la depresión de la pirita fue completa para concentraciones mayores a $3 \cdot 10^{-4}$ M. Análisis infrarrojos demuestran que la principal acción del permanganato sobre la superficie de la pirita es en gran medida, aumentar el fenómeno de oxidación espontánea que ocurre cuando se encuentra expuesta al aire y agua.

G. Rinelli [33] reporta la aparición de un precipitado a valores de pH < a 7.5 durante el acondicionamiento de la pirita con permanganato y aún en ausencia del mineral. Con base en estudios de microscopía infrarroja se identificaron óxidos de hierro y sulfatos, los primeros formados en todo el rango de pH estudiado, mientras que los segundos, tienden a formarse en solución alcalina. Se reconoce a estos compuestos formados en la superficie como los principales responsables de la hidrofobización que ocurre. En este trabajo, también se reporta que ocurre una fuerte reacción entre el xantato (se empleó ETX) y el permanganato, resultando dixantógeno y formas hidratadas de óxidos de manganeso reducidos en el "bulk" de la solución, pero no se les atribuye participación alguna en la depresión.

La diferente interacción del xantato y del permanganato a diferentes valores de pH, se cree que pueda deberse al diferente poder oxidante del permanganato, según el estado de oxidación que presenta el manganeso, dependiendo de las condiciones prevalentes en el sistema.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL.

III. Acción de los oxidantes hipoclorito (ClO^-) y permanganato (MnO_4^-) sobre la superficie de la pirita.

Es importante conocer la naturaleza de los productos resultantes de la oxidación de los sulfuros con los oxidantes para interpretar el fenómeno de la flotación del mineral. Es necesario igualmente, precisar la cinética de la reacción de óxido-reducción con el objeto de conocer el orden de reactividad de los oxidantes frente a la pirita. Las técnicas electroquímicas se adaptan bien al análisis de estas reacciones en solución.

El estudio polarográfico permite precisar la naturaleza de la reacción de óxido-reducción del mineral con los oxidantes, y provee indicaciones sobre la cinética de estas reacciones.

III.1 Estudio de las reacciones de oxidación.

La polarografía clásica es una herramienta muy útil para el estudio de las relaciones entre la corriente y el voltaje en un electrodo de trabajo. En esta técnica el electrodo de trabajo que se emplea, toma la forma de pequeñas gotas de mercurio que salen de un delgado capilar de vidrio y que se conoce como electrodo de gota de mercurio.

En la polarografía se aplica un potencial cd de variación lineal entre dos electrodos, uno pequeño y fácilmente polarizable (electrodo de gota de mercurio) y el otro grande, con poca tendencia a la polarización (electrodo de referencia); la corriente entre estos electrodos se registra como función del potencial aplicado. Para cada una de las especies electroactivas de la solución, se obtiene una curva corriente-voltaje característica en forma escalonada. El estudio polarográfico, permite precisar la naturaleza de la reacción de óxido-reducción del mineral con los oxidantes empleados; además provee información sobre la cinética de las reacciones efectuadas.

III.1.1 Modo operatorio.

50 ml de NaNO_3 0.1 M se colocan en una celda polarográfica. Los polarogramas se trazan después de burbujear nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno, después se agrega el oxidante y el mineral (1g). La comparación de las intensidades de corriente a un valor dado de potencial conduce a la determinación de la cinética de la reacción.

El mineral utilizado se muele previamente en vía húmeda en un molino de bolas y es tamizado a 80 μm . Para la identificación de los productos de la reacción entre la pirita y los oxidantes empleados, se realizaron pruebas cualitativas de identificación de SO_4^{2-} , Fe^{3+} y Fe^{2+} , utilizando Ba^{2+} , tiocianato y 1,10-fenantrolina monohidratada respectivamente.

III.1.2 Cinética de la reacción.

Es posible seguir la cinética de la reacción de diferentes maneras:

- a) La primera consiste en medir las variaciones de pH con el transcurso del tiempo.
- b) Se puede evaluar la desaparición del oxidante por potenciometría a un electrodo de platino después de agregar el mineral molido.
- c) Se puede seguir por polarografía (amperometría), la evolución de las señales correspondientes a los oxidantes y a los iones liberados para medir el grado de avance de la reacción.

En este caso, se utilizó la potenciometría a un electrodo de platino y la amperometría a un electrodo de mercurio. El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante el potencial que aparece entre dos electrodos.

III.2 Características electrocinéticas. Medición del potencial zeta (ζ).

En el capítulo II.1.2 se mencionó que las partículas de mineral en solución acuosa poseen carga eléctrica. Una partícula cargada y su atmósfera iónica producen un potencial eléctrico relativo a la solución, esta interacción es explicada por el modelo de la doble capa. La carga de una superficie mineral y su potencial no se puede medir directamente, mientras que de manera muy simple, se puede conocer el potencial en el punto donde se unen la capa difusa y la capa de

Stem; este potencial es conocido como el potencial zeta, cuya medición es muy útil, pues indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre partículas cargadas.

La medida de potencial zeta permite en general poner en evidencia la modificación de las propiedades de superficie como resultado de un tratamiento químico.

Se determinaron los potenciales electrocinéticos del mineral puro, del mineral tratado con los oxidantes, del mineral en presencia de los colectores y del mineral oxidado en presencia de los colectores.

III.2.1 Modo operatorio.

La medición del potencial zeta se realizó de la siguiente manera: Se prepara una suspensión de 0.5 g de mineral de pirita molido y tamizado a 80 μm en 500 ml de agua atacandose con el oxidante durante 10 minutos (cuando sea el caso), posteriormente la suspensión se separa en 10 porciones de 50 ml cada una para fijarles diferentes valores de pH comprendidos entre 3 y 11; dejando condicionar durante 50 minutos bajo agitación, se mide el pH y se adiciona el colector (cuando sea el caso), dejando condicionar durante 10 minutos más, también bajo agitación, procediendo a determinar el potencial zeta en la suspensión mineral. Se empleó H_2SO_4 y NaOH para ajustar el pH requerido.

El potencial electrocinético, se determinó con un equipo Zeta-meter 3.0+ aplicando una diferencia de potencial de 75 V, que se basa en una determinación por método electroforético.

III.3 Características electroquímicas.

La voltamperometría es una generalización de la polarografía, con la diferencia de que en esta técnica electroanalítica, se emplea como electrodo de trabajo al mineral estudiado.

Se examinan por voltamperometría a un electrodo de pirita, la evolución de las propiedades óxido-reductoras de la pirita en función del pH, en presencia de los oxidantes y de los colectores.

III.3.1 Modo operatorio.

Los trazos se realizaron con un polarógrafo PAR 174A, después de burbujear nitrógeno durante 10 minutos. Se utilizó como electrolito soporte NaNO_3 0.1M. Los ajustes de pH se realizaron con H_2SO_4 y NaOH .

Se utilizó como electrodo de trabajo un mineral seccionado de pirita, utilizando un alambre de cobre en contacto con el mineral, siendo montados en resina; el área expuesta de la pirita en el electrodo de trabajo fué de 2 cm^2 .

IV. Pruebas de flotación.

Se empleó la técnica de la celda Hallimond, debido a que en este dispositivo prevalecen condiciones dinámicas, similares a las de una celda de flotación convencional, con la ventaja de que se emplea poca cantidad de mineral, así como de los reactivos químicos empleados durante las pruebas de flotación. El mineral en solución acuosa se mantiene sobre una base porosa dentro de un tubo por donde se introduce una corriente de burbujas de aire que eleva cualquier partícula hidrofóbica, permitiendo que las partículas caigan dentro del tubo colector, el peso colectado se relaciona con la flotabilidad [3,11].

Una vez estudiadas las reacciones de oxidación, sus productos y las propiedades electroquímicas de la pirita, se estudia el efecto de la concentración y de la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector, así como la influencia del hipoclorito y permanganato sobre la flotación de pirita mediante pruebas de flotación.

III.4.1 Modo operatorio.

Las pruebas de flotación se efectuaron en una celda Hallimond modificada con capacidad de 400 ml con pastilla porosa del número 4. La secuencia de tratamiento es la siguiente:

Se prepara una suspensión de 2 g de pirita molida y tamizada a $80 \mu\text{m}$ la cual se ataca con el oxidante (para hipoclorito 5 minutos y para permanganato 10 minutos de condicionamiento) fijando un valor de pH en cada prueba de flotación, posteriormente se añade el colector dejando

5 minutos más de condicionamiento. Una vez hecho lo anterior, se vierte la suspensión mineral en la celda Hallimond manteniendo un flujo de aire de 10 l / h; el tiempo de flotación en todas las corridas fue de 1 minuto, procediendo posteriormente a filtrar el concentrado y el no-flotado por separado, para después secarlo en una estufa, a una temperatura aproximada de 35-40 °C por un tiempo de 5 minutos, pesándose por separado una vez ya secos. Se empleó H_2SO_4 y $NaOH$ para ajustar el valor de pH requerido en cada prueba de flotación.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES.

IV. Reacciones de oxidación de la pirita.

IV.1 Estequiometría de las reacciones.

IV.1.1 Oxidación con hipoclorito.

La adición de 1g de pirita a una solución de NaClO (10^{-3} M) provoca la desaparición de la onda catódica del ClO⁻ (figura 13). Se constata una disminución del pH (pasa de 6.0 a 3.5). Los iones Fe³⁺ aparecen en el polarograma. Por medio de pruebas cualitativas empleando Ba²⁺, tiocianato y 1,10-Fenantrolina, se constata la presencia de SO₄²⁻ y Fe³⁺.

La reacción es rápida (15 seg). La relación $i_{\text{ClO}^-} / i_{\text{Fe}^{3+}}$ es igual a 15.

La reacción es la siguiente:

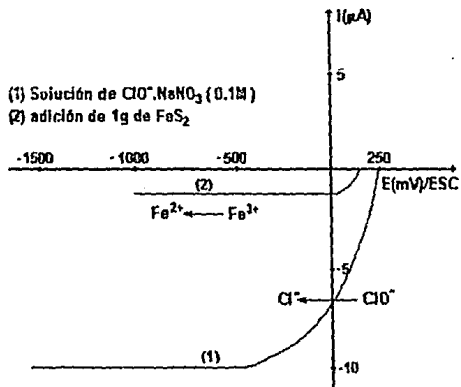
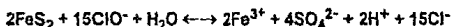


Fig.13 Oxidación de pirita por hipoclorito (10^{-3} M).

IV.1.2 Oxidación con permanganato.

La adición de 1g de pirita a una solución de KMnO_4 ($5 \cdot 10^{-4}$ M) provoca la desaparición de la onda polarográfica del permanganato (figura 14).

Se constata un aumento del pH. Los iones Fe^{3+} , Mn^{2+} y SO_4^{2-} aparecen en el transcurso de la reacción, la cual es rápida (5 minutos). Se comprueba la presencia de especies SO_4^{2-} y Fe^{3+} por medio de las pruebas cualitativas mencionadas anteriormente.

La relación $i_{\text{MnO}_4^-} / i_{\text{Fe}^{3+}}$ es igual a 15 y la relación $i_{\text{MnO}_4^-} / i_{\text{Mn}^{2+}}$ es igual a 2.5. La reacción es la siguiente:

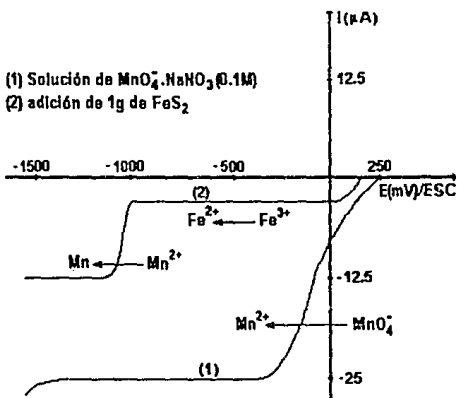
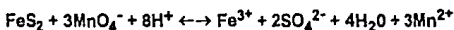


Fig.14 Oxidación de pirita por MnO_4^- ($5 \cdot 10^{-4}$ M).

IV.2 Cinética de las reacciones.

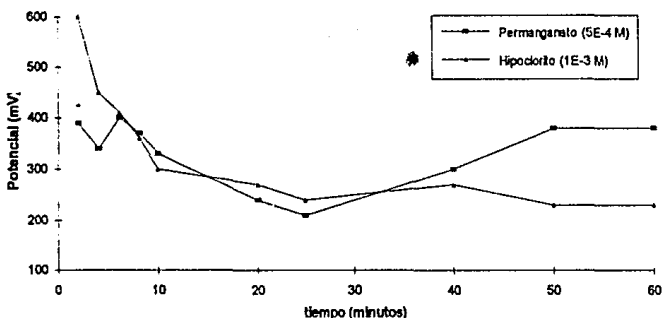
IV.2.1 Oxidación con hipoclorito y permanganato.

Las medidas electroquímicas indican que la reacción del hipoclorito sobre la pirita es muy rápida, contrariamente a lo observado con el permanganato.

Si se parte de una solución de hipoclorito de concentración 10^{-3} M y se mide por polarografía la cantidad de corriente catódica, se constata que, ésta cae inmediatamente después de la adición de la pirita. El tiempo de reacción es inferior a 15 seg. Por el contrario, con el permanganato, se necesitan 5 minutos para que la reacción sea completa.

La rapidez de la reacción de oxidación con el hipoclorito, también se puso en evidencia por medidas potenciométricas efectuadas sobre las pulpas durante toda la reacción (figura 15).

Fig.15 Potenciometría de la reacción pirita-oxidante a un electrodo de Pt



IV.3 Características electrocinéticas.

Las mediciones de potencial zeta permiten en general poner en evidencia la modificación de las propiedades de superficie como resultado de un tratamiento químico.

Se midieron los potenciales electrocinéticos del mineral puro, del mineral oxidado por ClO^- y por el MnO_4^- , en ausencia y presencia del colector (HX), y del mineral tratado sólo con el colector. Las medidas realizadas sobre las pulpas minerales conducen a los siguientes resultados:

El potencial electrocinético de la pirita natural (figura 16) es siempre positivo conforme el pH se acidifica; aproximadamente a pH 6.1 se localiza el punto de carga cero (pzc), este valor es

cercano al valor reportado por Gaudin y Sun (pzc a pH 6.4), pero más concordante con el pzc a pH 6.2 reportado por Fuerstenau et al., en donde también encontraron que el pzc varía con el tiempo de condicionamiento [19]. En presencia de los oxidantes ClO^- (10^{-3} M) y MnO_4^- ($5 \cdot 10^{-4}$ M), se aprecia que ambos ejercen un efecto similar sobre el mineral, pues se observa un desplazamiento (figuras 17,18) del pzc a un valor de pH más ácido, en comparación con el caso de la pirita natural. El potencial zeta de la pirita en presencia del colector (HX, $5 \cdot 10^{-4}$ M) es siempre negativo en todo el rango de pH estudiado (figura 19), lo que indica la adsorción del colector sobre la superficie mineral; se sabe que cuando una especie es adsorbida en una superficie, el potencial se vuelve negativo y también ocurre lo mismo cuando se adsorbe una especie de peso molecular elevado, como en el caso del colector empleado. Para el caso de la pirita oxidada en presencia del colector (figuras 20,21), el potencial zeta es negativo en todo el rango de pH estudiado, aunque es menos negativo para ambos casos: ($\text{FeS}_2 + \text{ClO}^- + \text{HX}$, $\text{FeS}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{HX}$) en comparación con el caso anterior ($\text{FeS}_2 + \text{HX}$), lo que demuestra que el colector interactúa de manera diferente cuando la pirita es tratada con los oxidantes. Algunos autores [11] aseguran que el grado de oxidación de la superficie de la pirita afecta claramente la naturaleza de la interacción con el xantato, efectivamente, los resultados obtenidos concuerdan con esto.

Fig.16 Potencial zeta : pirita natural.

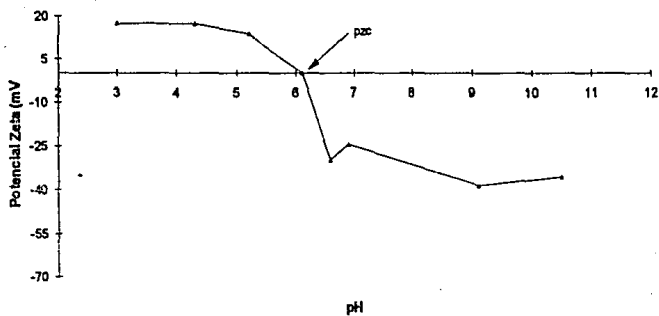


Fig.17 Potencial zeta : pirita + hipoclorito (1E-3 M)

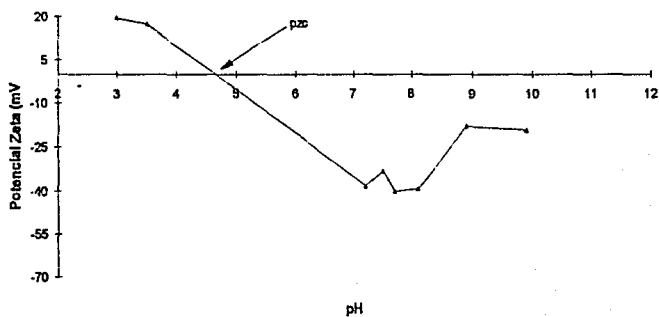


Fig.18 Potencial zeta : pirita + permanganato (5 E-4 M)

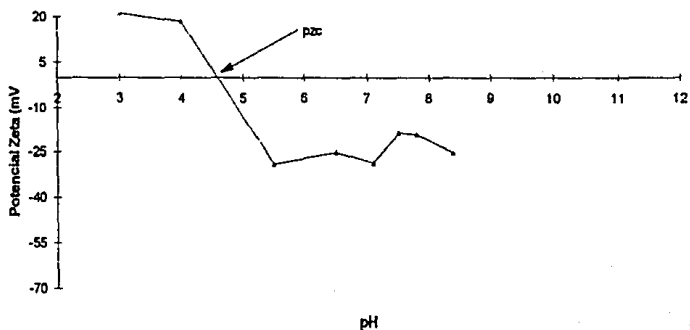


Fig.19 Potencial zeta : pirita + HX (5 E-4 M)

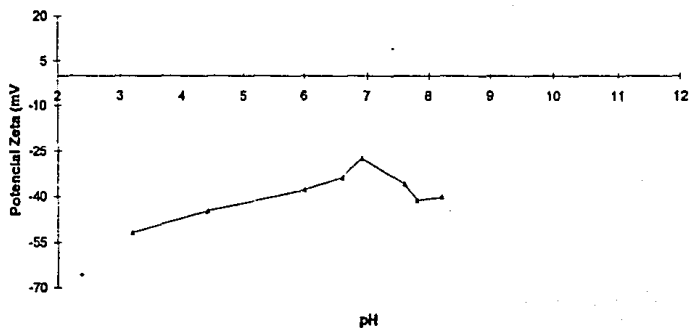


Fig.20 Potencial zeta: pirita + hipoclorito (1E-3 M) + HX (5 E-4 M).

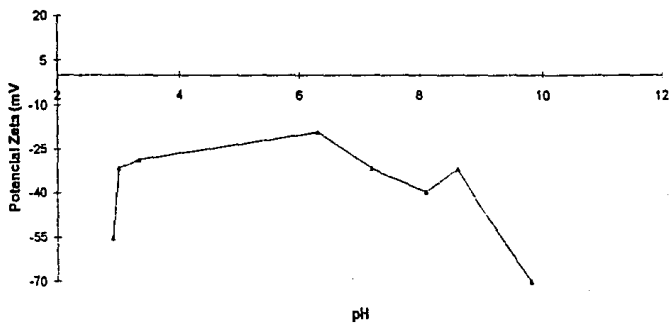
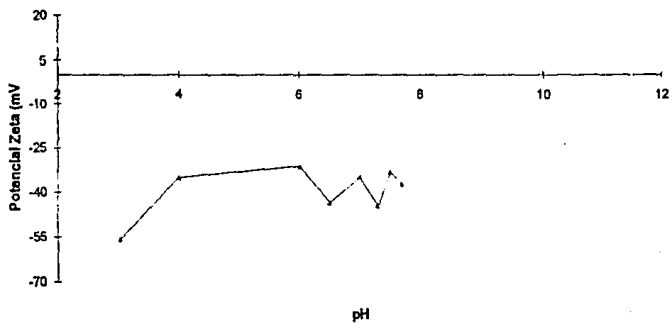


Fig.21 Potencial zeta : pirita + permanganato (5E-4 M) + HX (5E-4 M)



IV.4 Características electroquímicas.

Se estudia la evolución de las propiedades reductoras de la pirita en función del pH.

IV.4.1 Voltamperometría al electrodo de pirita.

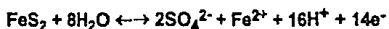
Las curvas de oxidación electroquímica del sulfuro permite tener una idea de la magnitud de la corriente de intercambio que se establece a potencial nulo.

IV.4.1.1 Influencia del pH sobre el poder reductor de la pirita.

Se estudia la influencia del pH sobre el poder reductor de la pirita por medio voltamperometría clásica de barrido lento, utilizando un electrodo de pirita

Las curvas voltamperométricas (figura 22) muestran que el sistema electroquímico es lento y que el poder reductor aumenta con el pH.

Estudios electroquímicos hechos por Woods, muestran que la pirita se oxida con liberación simultánea de azufre y sulfato. La formación de azufre está limitada a una monocapa a pH=9.2 y a pH=13, pero ésta es mucho más importante a pH=4.6. La proporción de sulfato formado aumenta rápidamente con el potencial.



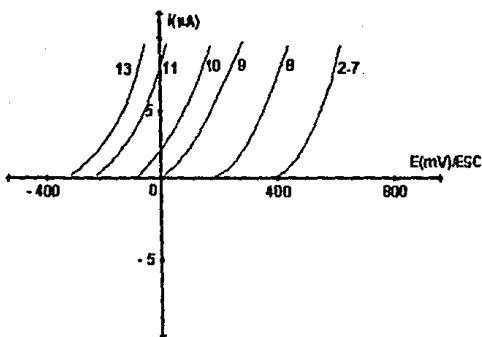


Fig. 22 Voltamperometría relativa a pirita en función del pH.

IV.4.1.2 Acción de los oxidantes.

La presencia de los oxidantes hipoclorito y permanganato sobre el electrodo masivo de pirita, se traduce por la aparición de una onda bien definida (figuras 23,24). La comparación con las curvas correspondientes al sulfuro, sólo permite suponer que las reacciones químicas entre la pirita y los oxidantes se producen a velocidades más elevadas que las observadas en el caso del oxígeno.

En resumen, el trazo de las curvas voltamperométricas al electrodo de pirita muestran que la reactividad del mineral frente a los oxidantes empleados, es más importante que frente al oxígeno.

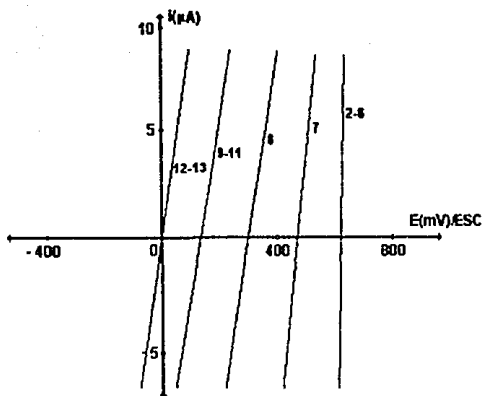


Fig. 23 Voltamperometría relativa a pirita en función del pH en presencia de ClO^- ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$).

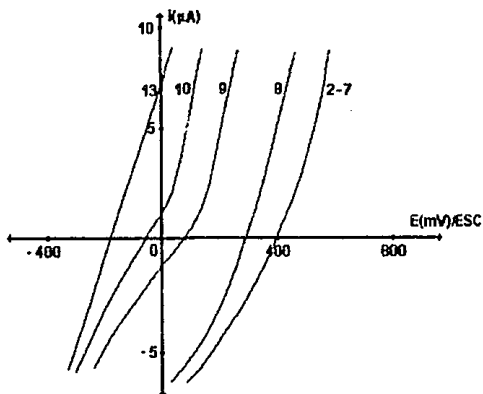


Fig. 24 Voltamperometría relativa a pirita en función del pH en presencia de MnO_4^- ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$).

IV.5 Flotación.

IV.5.1 Flotación de la pirita natural. Influencia de la concentración del colector.

Los ensayos de flotación se efectuaron, empleando xantatos de cadena larga AX y HX a concentraciones de 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} y $2 \cdot 10^{-3}$ M para ambos casos.

Se reportan los resultados obtenidos con el AX, ya que fué el colector con el que se obtuvo una tendencia más clara y definida en su comportamiento dentro del rango de pH estudiado. Para el caso del HX, el comportamiento observado fué prácticamente el mismo que el obtenido con el AX, sólo que los rendimientos obtenidos fueron un poco más elevados para todos los valores de pH investigados.

Los rendimientos de flotación obtenidos con la pirita natural empleando AX (figura 25) muestran dos tendencias en cuanto a su comportamiento:

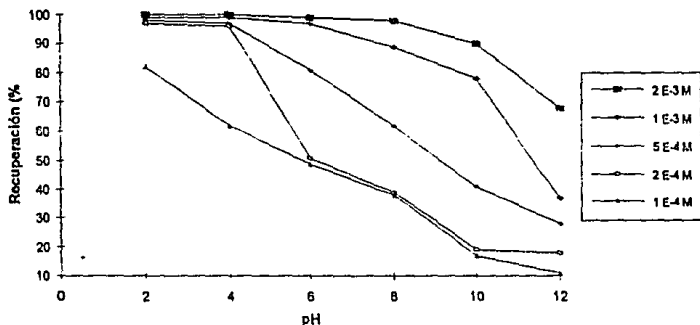
a) La pirita exhibe una mayor flotabilidad dentro del rango de pH ácido-neutro, mientras que para el rango básico la tendencia muestra una disminución en las recuperaciones obtenidas, lo que implica, una disminución de la flotabilidad del mineral. Este tipo de comportamiento exhibido se aprecia para todas las concentraciones dentro del rango de pH investigado.

b) La flotabilidad que exhibe la pirita, aumenta conforme aumenta la concentración del colector, este comportamiento se observa para todos los valores de pH estudiados.

Los resultados de varios investigadores [11,14,19] indican que el dixantógeno (X_2) es posiblemente la especie colectora activa en la flotación de la pirita. Allison et al. con base en estudios de espectroscopía UV e IR reportó la presencia de dixantógeno sobre la superficie de: pirita, arsenopirita, pirrotita, molibdenita y calcopirita; en este tipo de sistemas la presencia del oxígeno se reconoce como esencial para la formación del X_2 .

Estudios hechos por Fuerstenau et al.[19] indican que a valores de pH menores a 9, la mayor parte del xantato añadido existe como X_2 , mientras que a pH igual o mayor que 11 la cantidad de dixantógeno es excesivamente pequeña, debido a su inestabilidad en soluciones alcalinas.

Fig.25 Flotación de pirita con AX.



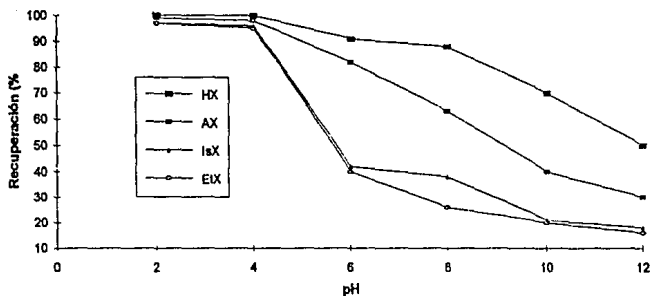
IV.5.2 Flotación de la pirita natural. Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector.

Se utilizaron como colectores, los xantatos tipo: etílico (EtX), isopropílico (IsX), amílico (AX), y el hexílico (HX) a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Los resultados obtenidos (figura 26), muestran recuperaciones máximas dentro del rango de pH ácido-neutro, mientras que para el rango básico se tiene una disminución en las recuperaciones obtenidas conforme el pH del medio se vuelve más básico. La tendencia general que exhibe la pirita, es que conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector, mayor es la flotabilidad del mineral para todo el rango de pH investigado.

Otros estudios hechos [3,16,17] muestran que el poder colector de los xantatos aumenta conforme aumenta la longitud de su cadena hidrocarbonada, aunque su solubilidad disminuye en la misma proporción. Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo, concuerdan con lo mencionado anteriormente.

Fig.26 Flotación de pirita con diferentes tipos de xantatos (5 E-4 M). Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada.



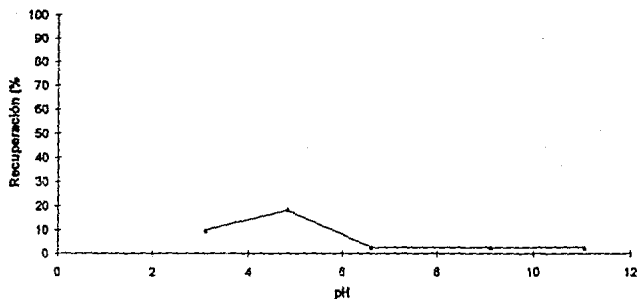
IV.5.3 Flotación de la pirita oxidada con hipoclorito.

Los resultados obtenidos en la prueba de flotación (figura 27), en donde la pirita es tratada con hipoclorito, muestran que:

El hipoclorito ejerce un efecto depresante sobre la superficie mineral, lo que provoca una total inhibición en la flotabilidad que exhibe la pirita. La depresión observada dentro del rango de pH ácido-neuro, es comparativamente menor a la exhibida dentro del rango básico, en donde se observa un efecto depresante más marcado.

Gaudin et al.[11] sostienen que el grado de oxidación de la pirita afecta claramente la naturaleza de la interacción con xantato, por lo que concluyen, que la pirita no-oxidada es fácilmente flotada, pero la pirita oxidada es comparativamente menos flotable; los resultados obtenidos en el presente trabajo, confirman lo anterior.

Fig.27 Flotación : pirita + hipoclorito (1E-3 M) + HX (5 E-4 M)



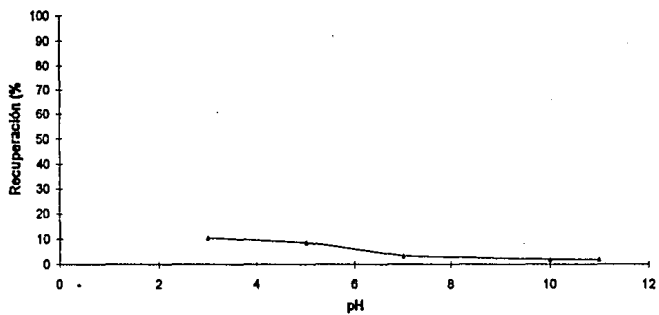
IV.5.4 Flotación de la pirita oxidada con permanganato.

Los resultados obtenidos en la prueba de flotación (figura 28), en donde la pirita es tratada con permanganato, muestran que:

Se constata que la acción del permanganato sobre la superficie de la pirita, se traduce en una depresión muy importante del mineral; al igual que en el caso del hipoclorito, se observa que la depresión es total en medio básico, mientras que para el rango de pH ácido-neutro es comparativamente menos marcado este efecto depresante.

Durante los ensayos de flotación, se observó la presencia de un precipitado color café oscuro a valores de pH menores a 8. G. Rinelli [33] asegura que el precipitado formado no son mas que especies hidratadas de óxido de manganeso reducido en el seno de la solución, al cual no se le atribuye participación alguna en la depresión de la pirita, sin embargo, por medio de estudios de espectroscopia infrarroja él identificó productos de oxidación de hierro y azufre (óxidos de hierro y sulfatos) en la superficie mineral, encontrando además que la concentración de estos últimos se incrementa con el pH. A estas especies oxidadas las reconoce como las principales responsables de la depresión que experimenta la pirita.

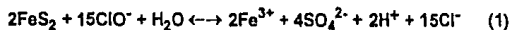
Fig.28 Flotación : pirita + permanganato (5E-4 M) + HX (5 E-4 M)



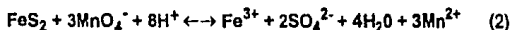
CONCLUSIONES

La interacción química de la pirita con los oxidantes empleados, es interpretada por medio de las siguientes reacciones:

(a) Empleando hipoclorito:



(b) Empleando permanganato:



El sistema: pirita-hipoclorito experimenta una disminución en el pH durante el transcurso de la reacción; se constata por medio de pruebas cualitativas, la presencia de especies SO_4^{2-} y Fe^{3+} en el sistema, en acuerdo con la reacción propuesta (1).

En el sistema: pirita-permanganato se constata un aumento en el pH, además de las especies Fe^{3+} , SO_4^{2-} y Mn^{2+} que aparecen en el sistema durante el transcurso de la reacción. La presencia de especies oxidadas de azufre y hierro se comprueba por medio de las pruebas cualitativas mencionadas anteriormente, en acuerdo con la reacción propuesta (2).

El efecto del hipoclorito y el permanganato sobre la pirita, se traduce en una energética oxidación superficial, apareciendo especies oxidadas de azufre y hierro, las cuales son los productos de la reacción de oxidación que experimenta la pirita.

Las pruebas electroquímicas, indican que la cinética de la reacción de oxidación de la pirita por el hipoclorito es más rápida (15 seg), en comparación con la cinética observada al emplear permanganato (5 min).

La oxidación superficial de la pirita, como resultado del tratamiento químico con hipoclorito y permanganato, resulta en una modificación de las propiedades de superficie del mineral, lo cual se demuestra por medio de mediciones electrocinéticas hechas en ambos sistemas.

Los resultados de las pruebas de flotación de la pirita natural, muestran que dentro del rango de pH estudiado:

a) El comportamiento general de la pirita natural, es que ésta flota mejor dentro del rango de pH ácido-neutro, independientemente de la concentración o tipo del colector xantato empleado.

b) La flotabilidad de la pirita, aumenta conforme se eleva la concentración del colector xantato (figura 25).

c) La flotabilidad que exhibe la pirita, aumenta conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector xantato (figura 26).

Los resultados de las pruebas de flotación de la pirita tratada con hipoclorito y permanganato (figuras 27, 28), muestran que dentro del rango de pH estudiado:

a) El empleo de los oxidantes inhibe la flotabilidad del mineral, es decir, ambos oxidantes tienen un efecto depresante sobre la pirita, el cual es más marcado dentro del rango de pH básico.

b) Las especies oxidadas de azufre y hierro producidas por el ataque con los oxidantes, probablemente son adsorbidas en la superficie mineral causando de esta manera la depresión de la pirita.

c) El efecto depresivo más marcado dentro del rango básico, probablemente se deba a un aumento en la concentración de especies oxidadas adsorbidas en la superficie de la pirita.

El mecanismo que interpreta el efecto depresivo que experimenta la pirita durante la flotación, al interactuar con los oxidantes hipoclorito y permanganato, es de naturaleza electroquímica.

El estudio del mecanismo de interacción química, de una especie mineral con reactivos químicos diferentes a los comúnmente empleados durante la flotación, es de considerable importancia para el desarrollo de nuevas vías de tratamiento de minerales complejos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fleming M.G., Kitchener, J.A. EL DESARROLLO DE LA TEORÍA DE LA FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS. Nature
- [2] Aplan, Frank F. FLOTATION. Encycloped of chemical technology. Kirk Othmer (1978)
- [3] Wills, B.A. MINERAL PROCESSING TECHNOLOGY. An Introduction to the practical aspects of ore treatment and Mineral Recovery. Editorial Pergamon Press. 4th Edition. Chap.12 (1988).
- [4] Tapia, Cosme. DEPRESION DE ARSENOPIRITA EN UN CONCENTRADO DE ZINC. XVI Convención Nacional AIMMGM. 76-96 (1985).
- [5] American Cyanamid Company. (Manual de productos químicos para minería). Chap.3, 4 (1988).
- [6] Hayes, P.C. PROCESS SELECTION IN EXTRACTIVE METALLURGY. HAYES Publishing CO, Brisbane Australia. 80-90 (1985).
- [7] Rabone, P. CONCENTRACION DE MINERALES POR FLOTACION. 4th Edition, Comision de Fomento Minero. 95-150 (1975).
- [8] Gilchrist, J.D. EXTRACTION METALLURGY. Pergamon Press, 2nd. Edition. 76-79 (1980).
- [9] Healy, T.W., Moignard, M.S. A REVIEW OF ELECTROKINETIC STUDIES OF METAL SULPHIDES. Flotation A.M GAUDIN Memorial Volume 1. Chap.9 (1976).
- [10] Zeta-Meter, Inc. POTENCIAL ZETA:UN CURSO COMPLETO EN 5 MINUTOS. (manual).
- [11] Fuerstenau, D.W., Mishra. R. K ON THE MECHANISM OF PYRITE FLOTATION WITH XANTHATE COLLECTORS. Complex sulphide ores conferencia. JONES ed. 271-278. Rome (1980).
- [12] Janetski, N.D, Woodburn, S.I. AN ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF PYRITE FLOTATION AND DEPRESSION. Int. J. Miner. Process. 4, 227-239 (1977).
- [13] Rand, D.J., Woods, R. Eh MEASUREMENTS IN SULPHIDE MINERAL SLURRIES. Inter. J. Miner. Process. 4, 29-42 (1984).

- [14] Ball, B., Rickard, R.S. THE CHEMISTRY OF PYRITE FLOTATION AND DEPRESSION. A. M. Gaudin Memorial Volume. AIME. New York. 458-484 (1976).
- [15] Chander, S. OXIDATION/REDUCTION EFFECTS IN DEPRESSION OF MINERALS/A REVIEW. Miner. and Met. Process. 28-35 (1985).
- [16] Ackerman, P.K. Harris, G.H. Klimpel R.R., Aplan, F.F. EVALUATION OF FLOTATION COLLECTORS FOR COPPER SULFIDES AND PYRITE, III. EFFECT OF XANTHATE CHAIN LENGTH AND BRANCHING. Inter J. Miner. Process. 21, 141-158 (1987).
- [17] Fuerstenau, D.W. FROTH FLOTATION. 50th Anniversary volume. Published by the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc. New York. 143-167 (1962).
- [18] Ackerman, P.K. Harris, G.H. Klimpel R.R., Aplan, F.F. EVALUATION OF FLOTATION COLLECTORS FOR COPPER SULFIDES AND PYRITE, I. COMMON SULFHYDRYL COLLECTORS. Inter. J. Miner. Process. 21, 105-127 (1987).
- [19] Fuerstenau, M.C. Kuhn, M.C., Elgillani, J. THE ROLE OF DIXANTHOGEN IN XANTHATE FLOTATION OF PYRITE. Trans. AIME. 148-156 (1968).
- [20] Cases, J.M., Kongolo, M., de Donato, P., Michot, L., Erre, R. INTERACTION BETWEEN FINELY GROUND GALENA AND PYRITE WITH POTASSIUM AMYLXANTHATE IN RELATION TO FLOTATION, 2. INFLUENCE OF GRINDING MEDIA AT NATURAL pH. Inter. J. Miner. Process. 30, 35-67 (1990).
- [21] Usul, A.H., Tolun. ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE PYRITE/OXIGEN/XANTHATE SYSTEM. Inter. J. Miner. Process. 135-140. (1974).
- [22] Majima, H., Takeda, M. ELECTROCHEMICAL STUDIES OF THE XANTHATE-DIXANTHOGEN SYSTEM ON PYRITE. Trans. SME. AIME., 241. 431-436 (1968).
- [23] Woods, R. ELECTROCHEMISTRY OF SULPHIDE FLOTATION. Proc. Aust. I.M.M. 241, 56-61 (1972).
- [24] Yamamoto, T. MECHANISM OF PYRITE DEPRESSION BY SULPHITE IN PRESENCE OF SPHALERITA. Complex sulphite ores. JONES ed. 71-78. Rome (1980).

- [25] Glesekke, E.W. A REVIEW OF SPECTROSCOPIC TECHNIQUES APPLIED TO THE STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN MINERALS AND REAGENTS IN FLOTATION SYSTEM. *Inter. J. Miner. Process.* 19-58 (1983).
- [26] Plaskin, I.N., Bessonov, S.V. ROLE OF GASES IN FLOTATION REACTIONS. *Inter. Congres. Surf. Activity.* 361-367 (1957).
- [27] Chlihi, K. ETUDE DIELECTRIQUE DES INTERFACES SOLIDE/SOLUTION. APPLICATION A LA FLOTATION DES MINÉRAUX SULFURÉS. These d' Etat es Sciences Physiques. NANCY, France (1988).
- [28] Nakahiro, Y., Yotsumo, H. STUDY OF SEPARATION OF GALENA FROM SPHALERITE IN FLOTATION OF COMPLEX SULPHIDE ORES BY A SULPHATATION-FLOTATION. Rome, Jones Ed. (1980).
- [29] Ney, P. ZETA-POTENTIALE UND FLOTIERBARKEIT VON MINERALEN. Vienna, Springer-Verlag (1973).
- [30] Gaudin, A.M., et al. ADSORTION OF ETHYLXANTHATE ON PYRITE. *Trans. AIME.* 205 (1958).
- [31] Woods, R. MINERAL FLOTATION. *Comprehensive Treatise in Electrochemistry*, Vol. 2, Eds. Bockris, J. O' M., Conway, B. E., and Yeager, E., Plenum, New York, 571-595 (1980).
- [32] Guy, P.J., Trahar, W.J. . THE EFFECTS OF OXIDATION AND MINERAL INTERATION ON SULPHIDE FLOTATION. *Miner. and Met. Process.* (1975).
- [33] Rinelli, G., Marabini, A.M., Alesse, V. .DEPRESSING ACTION OF PERMANGANATE ON PYRITE AND GALENA FLOTATION. *Complex sulphide ores.* Jones Ed. 189-206. Rome (1980).