

59

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**“EFECTO DE LOS CATIONES METALICOS  
SOBRE LA FLOTACION DE CUARZO”**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
AIDA LISEA FRANCO



MEXICO, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994



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: José Luz González Chávez  
Vocal: Rosa Elva Rivera Santillán  
Secretario: Tezozomoc Pérez López  
1er. Suplente: Carlos Rosendo Arganis Juárez  
2do. Suplente: Carlos Rodríguez Rivera

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica y Departamento de Ingeniería Química  
Metalúrgica.

Facultad de Química. U. N. A. M.

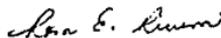
Asesor del Tema:

Dr. José Luz González Chávez



Supervisor Técnico:

Dra. Rosa Elva Rivera Santillán



Sustentante:

Aida Lisea Franco



A mi mamá, Maritza y Claudia,  
gracias por su esfuerzo, por su apoyo  
y por creer que el intento valía la pena.

A Victor, que por su simple presencia  
es para mí el más grande estímulo.

**A mis CHPT amigos: Sabri, Ceci, Pera, Alex y Fede.**

**A mis amigas de siempre, Betty y Lorena por apoyarme en todo.**

**A Pupe y Kevin, por aguantar los desvelos.**

**Y a mí, ¿porqué no?!**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. José Luz González Chávez, por su valiosa amistad y por ser un excelente maestro.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por sus oportunas y valiosas observaciones.

Al Dr. David Díaz por enseñarme la nobleza de la química y por su amistad.

A las familias Saldaña, Velasco, Herrera y Patán, por su gran amistad y apoyo.

Finalmente, mi agradecimiento y cariño para la Universidad.

## RESUMEN

Se investigan las modificaciones producidas por los cationes metálicos:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  sobre la superficie del cuarzo. Dado que el proceso de flotación en el caso de minerales oxidados engloba un mecanismo electrostático, se estudian las características electroquímicas del mineral en ausencia y en presencia de cationes metálicos y colectores de tipo surfactante iónico, catiónico y aniónico.

Por otra parte y dado que el objetivo es investigar la influencia de la adsorción en la superficie del mineral, se estudian las características superficiales del mineral por técnicas electrocinéticas.

Finalmente, se realizan pruebas de flotación en una celda Hallimond modificada para estudiar el efecto que tienen los cationes metálicos en la flotación del cuarzo.

<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivos	3
<b>2. GENERALIDADES</b>	<b>4</b>
2.1 El cuarzo	4
2.1.1 Características	5
2.1.2 Aspectos económicos.	7
2.1.3 Usos.	8
2.2 Flotación de minerales oxidados	10
2.2.1 Electrocinética y potencial zeta	10
2.2.2 Flotación	15
2.2.3 Antecedentes termodinámicos	18
2.2.4 Tipos de colectores	23
2.2.5 Mecanismos de flotación	25
2.2.6 Nuevos adelantos	26
<b>3. ANTECEDENTES</b>	<b>30</b>
3.1 Parte bibliográfica	30
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
4.1 Determinación de Potencial Electrocinético	33
4.2 Flotación de Cuarzo	36

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>39</b>
<b>5.1 Potencial Electrocinético</b>	<b>39</b>
<b>5.2 Flotación con Colector Catiónico</b>	<b>48</b>
<b>5.3 Potencial Electrocinético con Colector<sup>+</sup> y Colector</b>	<b>55</b>
<b>5.4. Flotación de Cuarzo y Plomo en presencia de Colector Aniónico.</b>	<b>61</b>
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>64</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>65</b>

# 1. INTRODUCCION

## 1.1 Justificación

El silicio es el segundo elemento en abundancia sobre la tierra, el cual se encuentra en forma de silicatos. La sílice es el más importante e interesante óxido de silicio. La sílice es un óxido ácido, que funde y reacciona con los óxidos metálicos. Los productos de tales reacciones son los vidrios, líquidos sobreenfriados no cristalinos de composición variable, pero ésta no es la única utilidad del óxido de silicio.

El cuarzo puro tiene propiedades adicionales que lo hacen muy útil, transmite las radiaciones ultravioleta por lo que se emplea en lámparas de sol. El cuarzo es un mineral con propiedades piezoeléctricas, es decir, tiene la propiedad de convertir reversiblemente la energía mecánica en energía eléctrica. Pero no son las únicas propiedades, el cuarzo ha estado subempleado hasta los últimos días y aunque tiene muchos usos se le podrían dar más, por ésto es importante recuperarlo con un alto grado de pureza, para esta recuperación se utiliza la flotación.

La flotación es el proceso de separación de minerales utilizado en la industria minera por su eficiencia y eficacia, ya que el proceso de flotación tiene como objetivo separar selectivamente el mineral en el que estamos interesados.

Como se dijo anteriormente, existe una gran cantidad de minerales óxidos y silicatos y éstos son concentrados por flotación. La selección de una clase particular de colector depende de la propiedad eléctrica del colector, de la solubilidad del mineral y de la estabilidad de la sal metal-colector.

Es importante llevar a cabo una caracterización de la superficie de este mineral y ver como se comporta frente a iones metálicos.

El presente trabajo se enfoca al estudio de la influencia de los cationes metálicos en los procesos de flotación de minerales, específicamente del cuarzo.

La primera parte es una introducción general, en donde se presenta la importancia del cuarzo y de los procesos de flotación en la industria, así como el desglose del trabajo experimental. Posteriormente, se indican los procedimientos seguidos a lo largo del trabajo experimental que consta de dos partes. La primera se refiere a: las mediciones del potencial electrocinético por electroforesis, las cuales nos dan información sobre la estabilidad de sistemas coloidales, las cargas superficiales y los procesos de adsorción de especies iónicas, del sistema a estudiar el cual será el cuarzo. Después se selecciona el tipo de colector que se utiliza en la flotación basando esta elección del colector en las cargas electrostáticas de los sistemas trabajados. Los cationes utilizados son  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Ag^{+}$ .

La segunda parte experimental se refiere a la flotación a distintos valores de pH con el colector seleccionado. Posteriormente se analizan las gráficas de % Recuperación vs pH y se observa el efecto de los cationes metálicos sobre la flotación de cuarzo, ya sea que activen o depriman la flotación del cuarzo.

El objetivo final del trabajo será el de obtener resultados, a partir de conceptos teóricos, como el potencial electrocinético, que puedan ser aprovechados en los diferentes procesos industriales antes mencionados y con ello mejorar su eficiencia.

## 1.2 Objetivos

- **Analizar la superficie del cuarzo, principalmente por medio del potencial electrocinético.**
- **Demostrar que el potencial electrocinético, es necesario y confiable para analizar la carga superficial de los minerales.**
- **Observar el efecto de los cationes metálicos sobre la flotación de cuarzo.**
- **Determinar el colector más adecuado basándose en las medidas de potencial electrocinético para flotar el cuarzo.**

## 2. GENERALIDADES

### 2.1 El cuarzo

La sílice y los silicatos forman la mayor parte de la corteza terrestre. Son silicatos las rocas ígneas, que varían en su composición desde las dunitas situadas profundamente y cuyos constituyentes son en gran parte ortosilicatos, pasando por los basaltos y las piroxenitas formadas por minerales que son principalmente metasilicatos, y llegando hasta las rocas graníticas más silíceas y al cuarzo. El  $\text{SiO}_2$ , libre o combinado, constituye el 60% de la corteza terrestre.

En la Naturaleza se conocen tres especies cristalinas de sílice: cuarzo, tridimita y cristobalita; cada una de ellas es polimorfa con formas estables a temperaturas distintas. A las temperaturas ordinarias la forma estable es el cuarzo bajo (cuarzo alfa), que a  $573^\circ\text{C}$  se transforma en cuarzo alto (cuarzo beta). Este es estable hasta  $867^\circ\text{C}$  y a esta temperatura se convierte en tridimita, que es la fase estable hasta  $1470^\circ\text{C}$ , temperatura en que se forma la cristobalita, fase estable hasta su punto de fusión a  $1713^\circ\text{C}$ . La densidad del cuarzo bajo es de 2.651 a  $0^\circ\text{C}$ .

Existen diferentes variedades de cuarzo como son: criptocristalinas de grado extremadamente fino, se incluyen en el grupo de la calcedonia; la coralina es una calcedonia de color rojo claro o rojo pardo; la crisoprasa es de color verde manzana a causa de una cantidad pequeña de óxido de níquel; el pedernal es pardo grisáceo o pardo negruzco y su fractura es concoidea; el jaspe por lo común es rojo, pero también puede ser amarillo, verde oscuro y azul grisáceo; la piedra de toque o lidita es un jaspe negro aterciopelado semejante al pedernal, que se utiliza para el ensayo de los metales preciosos, ya que el color que éstos dejan sobre la piedra después de frotar el metal sobre la superficie indica el grado de aleación.

El cuarzo es un mineral muy difundido y sus usos son muy numerosos. Es duro y tenaz, resistente a los ácidos y refractario. En la industria de la construcción se utilizan cantidades enormes de arena de cuarzo para hacer mortero y hormigón. También se usan cantidades importantes como arena de moldeo y como abrasivo en papel de lija. La cuarzita se emplea como piedra de construcción y los ladrillos de sílice se usan mucho para las coronas de los hornos destinados a la fabricación de vidrio y acero. Los cristales de cuarzo de mejor calidad se utilizan para instrumentos ópticos, y las placas de cuarzo para el control de las frecuencias en los resonadores son esenciales en los sistemas modernos de comunicaciones. Su importancia para este fin, especialmente en los instrumentos militares, ha estimulado la producción de cristales sintéticos de cuarzo.

### 2.1.1 Características

**Formas amorfas de la sílice.** El vidrio de sílice, que se hace fundiendo cuarzo, es útil por su inercia química y bajo coeficiente de dilatación.

**Propiedades químicas de la sílice.** La sílice es, en todas sus formas, resistente a los agentes químicos. El cuarzo y el vidrio de sílice son insolubles en todos los ácidos excepto en el fluorhídrico. Las soluciones de álcalis caústicos o de carbonatos alcalinos frías tampoco afectan al cuarzo y al vidrio de sílice; en las soluciones hirviendo, la sílice amorfa precipitada se disuelve con bastante rapidez, el vidrio de sílice se afecta lentamente y el cuarzo apenas si se altera. El vidrio de sílice es permeable al hidrógeno y al helio a temperaturas altas.

La solubilidad de la sílice en el agua a temperaturas ordinarias no se conoce bien. Lenher y Merrill<sup>1</sup> hallaron los valores de 0.016% en peso a 25°C y 0.021% en peso a 90°C, pero utilizaron sílice amorfa; la solubilidad del cuarzo estable sería menor. Morey y Hesselgesser<sup>2</sup> hallaron que el cuarzo se disuelve en un 1.062% en peso a 300°C y 0.0855 en peso a 368°C; en un vapor sobrecalentado encontraron que la solubilidad fluctúa a 400°C desde 0.0001% en peso a 33 bares hasta 0.23% a 2000 bares; a 500°C desde 0.0014% en peso a 67 bares hasta 0.50% a 2000 bares y a 600°C desde 0.36% en peso a 333 bares hasta 0.77% a 2000 bares.

Las importantes aplicaciones industriales del cuarzo se basan en sus propiedades piezoeléctricas. Estas propiedades, que han sido tratadas por Mason<sup>3</sup>, hacen del cuarzo un material extremadamente útil en la construcción de filtros y osciladores eléctricos para controlar frecuencias. Las aplicaciones más importantes de los cristales de cuarzo son:

1. Control de la frecuencia de los osciladores
2. Filtros eléctricos
3. Prismas para espectrógrafos y espectrofotómetros
4. Varias clases de transductores electromecánicos y
5. Generadores y fonocaptadores ultrasónicos.

El consumo anual de los cristales de cuarzo es de unos 680 000 Kg, cuyo valor aproximado es de tres millones de dólares. Casi todo el cuarzo natural proviene de Brasil. Para la mayoría de los fines son adecuados los cristales de ¼ de libra; pero para ciertas aplicaciones en filtros se requieren cristales que pesen de 450 a 900 gramos.

<sup>1</sup> LENHER, V., MERRILL, H. B., J. Am. Chem. Soc., 39, 2360 (1917)

<sup>2</sup> MONROY, G. W. y HESSELGESSER, J. M., Econ. Geol; 46, 821 (1951)

<sup>3</sup> MASON, W.P., Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics, Van Nostrand, N. Y., (1950)

**Silicatos insolubles sintéticos.** Frecuentemente se ha sugerido el uso de los silicatos solubles como base para la eliminación de iones metálicos indeseables en aguas que haya que purificar, ya que forman precipitados insolubles con todos los iones metálicos de los grupos II, o más altos, de la tabla periódica de los elementos.

### 2.1.2 Aspectos económicos.

Aunque los silicatos no son conocidos en un sentido popular, es muy grande la diversidad de industrias que compran estos productos, y en cierto modo constituyen un factor industrial oculto. Esta demanda justifica la producción norteamericana actual de 1 250 000 toneladas de producto expresado en forma de líquido de 40°Bé.

El consumo de cristales de cuarzo ha ido en aumento de 1990 a 1991, esto se debe a que se ha incrementado la producción y el consumo de cuarzo grado electrónico, el cual es simple cristal de sílica libre de defectos y tiene propiedades piezoeléctricas que permiten su uso en circuitos electrónicos, control de frecuencia, sincronización y filtración. Estos usos generan prácticamente toda la demanda para cuarzo grado electrónico.

Una pequeña cantidad es usada como ventanas y cristales en dispositivos especializados incluidos en algunos lasers.

El cuarzo grado electrónico fue designado inicialmente como un material estratégico y crítico después de la 2ª guerra mundial, por esta razón el cuarzo electrónico no fué disponible comercialmente en el tiempo en que en U.S.A. lo requería para su reserva.

El consumo de cuarzo en U.S.A en 1991 fué de 556,000 Kg, 6% más que en 1990 que fué de 527,000 Kg.

### 2.1.3 Usos.

Los detergentes para usos domésticos e industriales consumen gran parte de la producción de silicato de sodio. También se usan cantidades, sólo o en mezcla con otros álcalis, para limpiar metales y para otros servicios pesados de limpieza. Los silicatos solubles han desempeñado un papel importante en la industria de los detergentes durante casi 100 años, no obstante los cambios importantes, como la introducción de jabones en polvo, y posteriormente, el desarrollo de los detergentes sintéticos. El otro campo de aplicación en gran escala es la producción de geles de sílice. Esta industria se formó en los cuarentas de este siglo, junto con el desarrollo de los geles desecantes y el craqueo catalítico de petróleo crudo para la obtención de gasolina de alto octanaje. En muchas industrias se clarifican las aguas y los líquidos de desecho con soles de sílice activados.

En métodos de flotación se hace uso de las propiedades superficiales de estas sustancias, ante todo como dispersantes de lodos y como acondicionadores de superficie de gran variedad de minerales. La industria textil consume cantidades grandes para estabilizar los baños de bloqueo y para la preparación de las fibras. Se añaden silicatos a las pastas en la fabricación del papel para mejorar las cualidades de impresión y manejo del papel. También puede recubrirse este mismo producto con películas de silicato resistentes a las grasas. Las operaciones del bloqueo en las fábricas del papel requieren silicatos solubles como estabilizadores.

La resistencia de los silicatos a temperaturas superiores a 550°C los hace sobresalir entre todos los aglutinantes industriales. Se les emplea como adhesivos resistentes

al fuego y como impregnantes del asbesto y otros materiales aislantes. Se encuentran en el mercado gran diversidad de cementos de silicatos que se usan como refractarios a los ácidos para unir ladrillos y bloques para recubrir superficies. Los fondos de los hornos de hogar abierto para acero se forman con un cemento suelto de silicato que se apisona en el sitio. Los colores de los gránulos de los techados se fijan con silicatos.

Los silicatos de potasio se usan exactamente como revestimientos en donde se desea contrarrestar el florecido (cristalización superficial de las sales); como componentes de las mezclas utilizadas para recubrir las varillas para soldar en las que se desee evitar salpicaduras; también se usan en el agente adhesivo con el que se fijan partículas de luminoformo a las pantallas de los bulbos de televisión.

Los silicatos solubles, aplicados en porcentajes relativamente bajos impiden la corrosión de aluminio, de estaño y de sus aleaciones detergentes. Por reacción superficial se forma una película tenaz y se evita así el progreso de la corrosión. El zinc, magnesio y sus aleaciones se protegen mejor a pH alto, y las soluciones limpiadoras para éstos deben contener un meta o un sesquisilicato.

En total existen más de cincuenta usos en los que se consumen silicatos en grandes cantidades. algunos de estos usos son la impregnación de madera y metales porosos, ruedas para esmerilar, recuperación y refinación de aceites, madera contrachapada, lodos para abrir pozos petrolíferos en secciones donde haya esquistos pesados, barbotinas y vidriados para cerámica, esmaltes, agua para calderas, pinturas de agua, curar caminos de hormigón y endurecimiento de hormigón, control de corrosión, refinación de arcilla, composición de zeolitas artificiales, fuegos de artificio, solidificación de suelos y geles desecantes.

## 2.2 Flotación de minerales oxidados

### 2.2.1 Electrocinética y potencial zeta

Los fenómenos electrocinéticos se pueden presentar por la migración de partículas con respecto a la fase continua que las rodea; estas partículas pueden ser sólidos, gotas o burbujas. En este caso el efecto electrocinético resultante se conoce como electroforesis. Por otro lado, la solución también puede moverse con relación a paredes estacionarias, en cuyo caso los fenómenos que se presentan son la electroósmosis o el potencial de flujo.

Las mediciones electrocinéticas dan una cantidad conocida como potencial zeta,  $\zeta$ . Este parámetro es un potencial determinado experimentalmente y medido en la doble capa eléctrica que existe en el límite entre dos fases.

**Doble Capa Electroquímica.** El estado eléctrico de una superficie depende de la distribución especial de cargas libres (electrones o iones). Los conceptos recientes de dobles capas eléctricas se basan en un modelo físico donde una capa de la doble capa es imaginada como una carga fija o carga de superficie pegada a la partícula o superficie sólida, mientras que la otra capa está distribuida más o menos difusamente en el líquido en contacto con la partícula. Esta capa contiene un exceso de iones contrarios, opuestos en signo a la carga fija, y generalmente un déficit de iones iguales del mismo signo que la carga fija. Se dice que los iones contrarios e iguales en contacto inmediato con la superficie se localizan en la capa de Stern, y forman con la carga fija un capacitor molecular. Los iones alejados de superficie forman la capa difusa o capa de Gouy.

Los iones determinantes del potencial son aquellas especies iónicas que en virtud de su distribución en equilibrio entre las dos fases determinan la diferencia en potencial Galvánico entre ambas fases.

**Potencial electrocinético (potencial zeta),  $\zeta$ ,** es la caída de potencial a través de la parte móvil de la doble capa, que es responsable de los fenómenos electrocinéticos.  $\zeta$  es positivo si el potencial aumenta de la fase líquida hacia la interfase. Cuando se calcula el potencial electrocinético en fenómenos electrocinéticos con frecuencia se supone que el líquido adherido a la pared sólida y el líquido móvil están separados por un plano de cizallamiento.

**Electroforesis.** La electroforesis es el más importante de los fenómenos electrocinéticos. La electroforesis microscópica depende de la visibilidad de partículas en movimiento en una celda cilíndrica o rectangular bajo el microscopio. Este experimento electrocinético consiste en aplicar un gradiente de potencial en una solución que contiene partículas con carga y determinar su velocidad de movimiento. La velocidad electroforética por unidad de campo eléctrico está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{u}{E} = f(k, a) \frac{\epsilon \zeta}{4\pi\eta}$$

Donde:

$u$  = Movilidad electroforética.

$E$  = Diferencia de potencial de flujo.

$k$  = El inverso del espesor de la capa difusa de iones contrarios.

$a$  = Radio de partícula.

$\epsilon$  = Permitividad.

$\zeta$  = Potencial zeta.

$\eta$  = Viscosidad.

Para determinar correctamente el potencial zeta a partir de mediciones electroforéticas, se debe usar la relación que incluye el radio de partícula,  $a$  y el inverso del espesor de la capa difusa de iones contrarios,  $k$ . Esta relación fué propuesta por Wierseman et al.<sup>4</sup>

**Importancia práctica del potencial zeta.** El potencial electrocinético o potencial zeta controla la estabilidad de sistemas coloidales y la naturaleza y magnitud de los procesos de adsorción de especies iónicas, como por ejemplo. La floculación, control de la floculación mediante el potencial zeta en el tratamiento de agua residual industrial y aguas negras. Las pinturas, tintas de impresión, lodos de perforación y suelos. La eliminación de aguas de suspensiones finas, el secado de partículas finas, moldeo en el procesamiento de cerámicos, recuperación de petróleo, filtración de sólidos, transporte de especies iónicas en suelos, rocas y acuíferos.

**Determinación teórica del potencial zeta.** En un sistema interfacial con carga donde cuando menos una de las fases es un fluido, si existe un movimiento relativo entre las dos fases, se presenta un número de fenómenos electrocinéticos. El movimiento relativo del fluido causa el transporte de iones contrarios en la capa difusa, lo cual da lugar a los varios tipos de fenómenos electrocinéticos. El efecto medido y aplicado depende de si se aplica una fuerza mecánica o un campo eléctrico.

<sup>4</sup> Wierseman P. H., A. L. Loeb, y J. T. G. Overbeek. *J. Colloid and Interface. Sci.*, 22, (1966).

El potencial importante es el potencial en el plano de corte o plano de cizallamiento, conocido como potencial zeta,  $\zeta$ , y usado ampliamente en ciencia de coloides, procesamiento de minerales y bioquímica.

La magnitud del potencial zeta depende de la posición del plano de cizallamiento. Los resultados de algunas investigaciones con micelas indican que el plano de corte se localiza muy cerca de la superficie, por lo que una aproximación razonable consiste en considerar que el potencial zeta es una medida del potencial en el plano de Stern.

Efecto de la adsorción de iones y moléculas sobre el potencial zeta. Los fenómenos que dependen sustancialmente de la magnitud del potencial zeta se pueden controlar en parte modificando la naturaleza de la doble capa electroquímica. El espesor de la doble capa se puede reducir mediante la adición de cualquier electrolito al sistema. Regulando la actividad de los iones determinantes del potencial en la solución que puede alcanzar el punto de carga cero, y bajo estas condiciones la doble capa no existe. Otro método para resolver problemas asociados con la presencia de la doble capa en el límite de dos fases, consiste en reducir el potencial zeta a cero mediante la adsorción específica de iones contrarios activos de superficie. Estos iones pueden ser inorgánicos; su acumulación en la interfase depende de las propiedades de las fases, por ejemplo: sólido y electrolito, gas y electrolito, líquido y electrolito. Si la adsorción de iones con carga opuesta a la superficie reduce el potencial zeta a cero, la doble capa no se elimina sino que se comprime y se forma un condensador bimolecular, el cual consiste de la carga en el plano de Stern.

Iones inorgánicos con afinidad por la superficie. Estos iones se adsorben específicamente en la capa de Stern mediante fuerzas de enlace adicionales a las de atracción electrostática simple. Ejemplos:

a) Cationes y aniones multivalentes.

b) Complejos hidroxido de cationes metálicos (estos complejos exhiben una afinidad excepcional por las superficies).

Aplicaciones y control del potencial zeta.

- Control de la estabilidad coloidal.
- Tratamiento de aguas de desecho, procesamiento de suspensiones cerámicas, separación sólido-líquido.
- Flotación.
- Aplicaciones varias: Agroquímicos, asbestos, bioquímica, cerámicos, carbón, cosméticos, detergentes, emulsiones, fibras, alimentos, químicos industriales, petroquímicos, farmacéuticos y producción de látex.

### 2.2.2 Flotación

La flotación es un proceso de separación en donde las sustancias por separar son trituradas y molidas hasta que los constituyentes individuales son liberados. Una vez que las especies minerales contenidas en la mena mineral están liberadas, son suspendidas en una solución acuosa y mantenidas en suspensión mediante agitación apropiada. El objetivo del proceso consiste en separar selectivamente uno de los componentes, el mineral valioso de las colas. Para este fin se inyectan burbujas de gas dispersas a través de la pulpa para que el componente valioso se adhiera selectivamente a las burbujas de gas formando agregados de baja densidad, los cuales tienden a flotar hacia la superficie para dar lugar a una capa de espuma que puede ser retirada de la superficie por medios mecánicos.

Para que las partículas minerales se adhieran a las burbujas de gas es necesario que previamente hayan sido hidrofobizadas mediante la adsorción de surfactantes.

La flotación de un sólido depende de la adsorción de un tensoactivo en su superficie, ya que casi todos los minerales son humectables por la fase acuosa. El primer paso de la flotación es remplazar la interfase mineral-líquido por la interfase mineral-gas, lo cual se logra mediante los reactivos químicos de flotación, para dar lugar a una superficie hidrofóbica. En algunos casos la estabilidad de la adhesión de las burbujas de aire a la superficie mineral se mide mediante el ángulo de contacto que se forma entre las fases sólida, líquida y gaseosa.

La adsorción en la superficie de una partícula mineral está fuertemente controlada por la naturaleza eléctrica de esa superficie. La carga eléctrica de una superficie sólida puede ser generada por diferentes mecanismos, quimiadsorción, disolución preferencial de iones superficiales y situación cristalina.

En este caso sólo veremos en que consiste el mecanismo de quimiadsorción ya que es el que se presenta en la flotación del cuarzo.

**Quimiadsorción.**- las interacciones químicas específicas entre las especies superficiales y el solvente o soluto son denominadas como quimiadsorción. Estas interacciones incluyen reacciones con la fase acuosa las cuales dan lugar a la formación de especies o compuestos superficiales. En el caso del cuarzo se forma el ácido silícico,  $\text{SiOH}$ , el cual se disocia para liberar hidrógeno en solución, dando lugar a una superficie negativa debido al grupo silicato. En esta situación el ion hidrógeno es el ion de determinación de potencial ya que la carga superficial y el potencial superficial están determinados por su actividad.

Una vez que la superficie del mineral ha adquirido una carga y potencial determinado, éstos son compensados por una distribución de carga igual en la fase acuosa, esto es, durante la formación de la interfase entre la superficie del mineral y la solución acuosa se forma una doble capa eléctrica.

El potencial zeta, puede ser definido como la diferencia de potencial del plano de corte entre la capa fija de líquido adherida a la partícula mineral y el líquido que constituye la solución electrolítica.

### **Flotación de Oxidos y Silicatos.**

Existen una gran cantidad de minerales óxidos y silicatos que son concentrados por flotación. La selección de una clase particular de colector depende de la propiedad eléctrica superficial del mineral, de la carga eléctrica del colector, de la solubilidad del mineral y de la estabilidad de la sal metal-colector. Durante la flotación de óxidos y silicatos los colectores catiónicos y aniónicos pueden ser

adsorbidos sobre la superficie mineral física o electrostáticamente, aunque para algunos minerales es posible que ocurra la quimiadsorción de colectores sobre sus superficies.

**Flotación mediante adsorción física.** Al efectuarse la flotación mediante este mecanismo es necesario conocer el punto de carga cero de los minerales, ya que para que un colector catiónico se adsorba sobre la superficie mineral, es necesario que ésta tenga un carácter aniónico y para que un colector aniónico sea adsorbido sobre una superficie mineral ésta debe tener carga positiva. Dentro de este tipo de sistemas se encuentra la adsorción electrostática de los reactivos colectores de cadena corta, sulfonados, alquil sulfato y carboxilatos sobre óxidos y silicatos.

### 2.2.3 Antecedentes termodinámicos

La mayoría de los sólidos se encuentran en su estado natural humedecidos por agua, pero hay excepciones como la molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), antimonita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), talco, cinabre ( $\text{HgS}$ ) y azufre ( $\text{S}$ ). Algunos minerales presentan hidrofobicidad natural como el grafito. Un sólido con superficie hidrofílica retiene una película de agua y se adhiere a una burbuja de aire pero el contacto no es lo suficientemente estable y un sólido hidrofóbico no se adhiere a la película de agua por lo que se utilizan sustancias adicionales para arrastrar a los sólidos hidrofóbicos por flotación.

La adición de una partícula sólida en una burbuja de aire depende de un desplazamiento sobre la interfase sólido-líquido por una interfase sólido-aire, cuando se forma la burbuja la superficie sólida se adhiere por hidrofobicidad, como se muestra en la figura 1

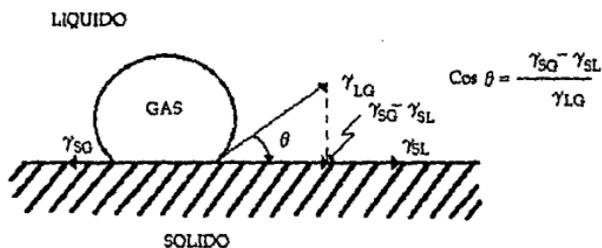


Fig 1. Ángulo de contacto y contacto de tres fases en un sistema de burbuja cautiva.

En este esquema  $\gamma_{LG}$ ,  $\gamma_{SG}$  y  $\gamma_{SL}$  son las tensiones interfaciales de líquido-gas, sólido-gas y sólido-líquido respectivamente. El ángulo de contacto expresado por  $\theta$  es la medida de cuánto se extiende la burbuja de aire sobre la superficie sólida como se

muestra en la figura 1, por lo tanto  $\theta$  es la medida de la tangente sobre la burbuja de aire desde el punto de contacto de las tres fases. La relación entre las tensiones interfaciales y el ángulo de contacto es la llamada ecuación de Young

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta$$

La ecuación general que se usa para interpretar el fenómeno de flotación es la siguiente:

$$W = \gamma_{LG} (1 + \cos \theta)$$

donde  $W$  es el trabajo de adhesión y es decir, la medida de la adhesión sólido-gas. El valor de la  $\gamma_{LG}$  (tensión superficial del agua) es virtualmente constante. El valor de  $W$  por lo tanto se incrementa cuando se incrementa el valor de  $\theta$ . Cuando  $\theta = 0$ ,  $W = 0$ , entonces la burbuja se esparce por completo. Un valor grande de  $\theta$  corresponde a una magnitud grande de  $W$ , lo cual implica una superficie fuertemente hidrófoba. Cuando  $\theta > 20^\circ$ , la superficie es hidrófoba, por lo tanto puede ocurrir la flotación.

Cuando el valor del ángulo de contacto es mayor que cero, la ecuación de Young es la siguiente:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} < \gamma_{LG}$$

y cuando  $\theta = 0$

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} > \gamma_{LG}$$

Por consideraciones termodinámicas<sup>5</sup> dependiendo del tensoactivo se tendrá la siguiente expresión:

$$\Gamma_i = \frac{d\gamma}{d\mu_i T}$$

donde  $\Gamma_i$  = Es la cantidad en exceso del colector en la interfase líquido-gas, es una medida de superficie por unidad de área.

$d\gamma$  = Es el cambio en la tensión superficial.

$d\mu_i$  = Es el cambio de potencial químico de cada especie y.

$T$  = Es la temperatura.

Entonces por analogía con  $\Gamma_l$ , se puede definir como  $\Gamma_i^{SG}$  y  $\Gamma_i^{SL}$ , que son la cantidad de exceso de superficie de la especie y en la interfase sólido-gas y sólido-líquido respectivamente, y nos muestra que entre más grande sea el ángulo de contacto, más hidrofílica es la superficie del sólido.

La acción de los reactivos de flotación y la superficie del mineral son afectadas por: las propiedades del sólido, las especies adsorbidas sobre el mineral y por las condiciones fisicoquímicas de la solución en la cual se flotará dicho mineral.

Debido a estas propiedades, los sólidos son clasificados en varios tipos para la flotación, los cuales están descritos en la siguiente tabla:

<sup>5</sup> Fuerstenau D.W. and Healy T.W. in Adsorptive Bubble Separation Techniques (R. Lemlich, ed.), Academy, New York. 1972, 92-132

MINERAL	EJEMPLOS
Elemental	S, Au, Cu
Sulfuros	PbS, ZnS, CuFeS <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Oxidos	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>
Silicatos y aluminosilicatos	Zeolitas, Barro
Sales	NaCl, KCl, CaCO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> , Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F,Cl)

Las variables relacionadas con las propiedades interfaciales de sólido-líquido de los minerales citados en la tabla anterior son: el signo de carga superficial, la densidad de carga superficial y las propiedades de doble capa eléctrica. El potencial superficial y la densidad de carga superficial de sólidos iónicos y óxidos de estos últimos se tratará en el presente trabajo, los cuales son descritos por la siguiente expresión:

$$\Psi = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{C_i}{C_{i0}}$$

$$\sigma_s = -\sigma_d = \frac{2\epsilon kT}{\pi} n_0 \sinh(z e_0 \Psi_0 / 2kT)$$

donde  $\Psi$  = Potencial superficial

$C_i$  = Concentración en equilibrio de especies iónicas con determinado potencial superficial.

$C_{i0}$  = Concentración de especies iónicas a un potencial isoelectrico.

$n_0$  = Número de iones / cm<sup>3</sup> en el seno de la solución.

$z$  = Valencia incluyendo el signo del ion.

$\epsilon$  = Constante dieléctrica del medio.

$\kappa$  = Constante de Boltzmann.

$R$  = Constante de los gases.

$F$  = Constante de Faraday.

$T$  = Temperatura absoluta.

$\sigma_s$  = Densidad de carga de la superficie.

$\sigma_d$  = Densidad de carga de la capa difusa.

El potencial zeta o potencial superficial es la medida de una partícula cargada que se mueve en presencia de un campo eléctrico también llamado electroforesis o bien puede medirse como una partícula estacionaria cargada rodeada de líquido en movimiento o bien llamada electroósmosis, éstas son las dos formas de medir el potencial electrocinético, microforesis fué la técnica utilizada en este trabajo.

Este principio es empleado en la interacción sólido-tensoactivo por un mecanismo de neutralización de carga, entonces un tensoactivo catiónico será adsorbido por una partícula con un potencial zeta negativo y uno aniónico será adsorbido por una partícula con potencial zeta positivo.

Los reactivos orgánicos usados en flotación, llevan a cabo la hidrofobización o bien dan el caracter hidrofílico mejorando el proceso de flotación por interacciones multicomponentes.

Las interacciones multicomponentes son las siguientes:

Puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones químicas, interacción hidrofóbica, interacciones dipolo multiple por reactivos y mecanismos de colector adecuado.

Sólo se describen las que están relacionadas con este trabajo, las cuales son:

**Interacciones electrostáticas:** Toman sitio si los grupos funcionales de los tensoactivos y los sólidos son de carga opuesta. La atracción no es específica y resulta con mutua carga de neutralización y un plano de carga inverso. Por ejemplo la acción de tensoactivo catiónico sobre la sílica, que son sólidos cargados negativamente y se encuentran así en su estado natural<sup>6</sup>.

**Interacciones químicas:** Son observadas cuando el reactivo y los sólidos suspendidos son capaces de formar fuertes enlaces, los cuales pueden llevar sales en la superficie de sus estructuras, como en muchos casos se distinguen sales formadas en el seno de la solución.

Las condiciones esenciales para la flotación de un mineral son:

- 1) La superficie del mineral debe ser parcialmente hidrofóbica.
- 2) La partícula de mineral debe ser transportada por las burbujas de aire.

#### 2.2.4 Tipos de colectores

Las propiedades hidrofóbicas son inducidas a la interfase sólido-agua por el uso de reactivos químicos llamados colectores de flotación o simplemente colectores.

Los colectores generalmente pertenecen a una clase de sustancias químicas conocidas como agentes de superficie activa o tensoactivos.

Los tensoactivos tienen estructuras heteropolares, que consisten en una combinación de una parte polar y una no polar. La parte no polar es

---

<sup>6</sup> Rao S. R., Sep. Sci., 4, 357 (1969).

invariablemente un grupo hidrocarbonado. La parte polar es un grupo químico el cual se adhiere a la superficie del sólido por mecanismos que se mencionarán más adelante.

La selectividad de algunos colectores hacia cierto tipo de minerales permiten realizar separaciones selectivas por flotación. Esto es llamado flotación selectiva lo opuesto a la flotación global donde un número de minerales de igual tipo son colectados en conjunto.

Se obtiene mayor selectividad controlando algunos parámetros como son pH y la composición iónica de la pulpa.

Para mejorar los rendimientos de la flotación o bien para hacer posible una flotación selectiva es preciso añadir ciertos reactivos, los cuales son:

1. Espumantes.
2. Colectores.
3. Promotores.
4. Modificadores. a) inhibidores o depresores.  
b) activantes.

1. Los reactivos espumantes se utilizan para evitar que las burbujas de aire se puedan reunir al alcanzar la superficie libre del agua, destruyéndose la espuma. Su empleo, conduce a la formación de espumas persistentes que permiten la separación fácil del mineral flotado. Los reactivos espumantes deben ser sustancias poco solubles y no ionizables, que al concentrarse en las superficies aire-agua que limitan las burbujas, reducen la tensión interfacial del agua.

2. y 3. Colectores y promotores.- Estos productos son adsorbidos por la superficie del sólido a flotar, sobre la que forman capas muy finas que modifican su mojabilidad. La diferencia entre unos y otros es sólo de matiz. Los promotores parece ser que se adsorben formando una capa monomolecular, mientras que los colectores pueden formar capas de mayor espesor<sup>7</sup>.

4. Reactivos modificadores.- Adsorbidos por la superficie del sólido modifican la naturaleza de ésta y, con ello, su afinidad natural para la fijación del colector o promotor.

### 2.2.5 Mecanismos de flotación

La flotación es la principal operación unitaria que se usa para la separación de minerales en la industria y la cual se basa en agitación y aereación principalmente. Los mecanismos de flotación que se utilizan en la industria minera son los siguientes:

- Mecánicos y neumáticos.
- Mecanismo de aereación.
- Mecanismo de vacío.
- Mecanismo hidroneumático.

#### **Flotación de minerales no sulfurados**

Hay un gran número de minerales no sulfurados incluyendo los óxidos, carbonatos y fosfatos que son recuperados por flotación.

---

<sup>7</sup> Brown: Unit Operations, Wiley, 1950.

Por ejemplo. En los depósitos de baja ley que contienen hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), este mineral tiene un alto contenido de hierro y por procesos de flotación se recuperan en promedio alrededor de un 62% de Fe con una pérdida de 9% de sílica.

En general la separación de hematita es realizada por un método de flotación selectiva ya que contiene sílica y silicatos.

Son principalmente 2 grupos de colectores los que se utilizan en la flotación de hematita, el primer grupo son ácidos grasos preferentemente insaturados, se obtienen buenos resultados a un  $\text{pH} = 7$ , la selectividad es mejorada usando silicato de sodio como depresor de la sílica, el segundo grupo de colectores son los ácidos grasos sulfonados o aceites minerales, los cuales pueden servir como dispersantes en la suspensión.

El segundo grupo de colectores abarca a los ácidos grasos sulfonados o aceites minerales, que dan buenos rendimientos de flotación en un rango de  $\text{pH}$  de 2 a 5.

### 2.2.6 Nuevos adelantos

En los últimos años se han incrementado las investigaciones sobre nuevos métodos de recuperación de minerales, estos métodos están basados en la flotación de partículas finas menores a  $50 \mu\text{m}$ .

Las técnicas de partículas finas requieren agregados suficientemente grandes para adherirse a las burbujas de gas, pero en la flotación de partículas finas se tienen problemas de selectividad ya que hay una tendencia a que en la espuma que forma el colector se lleve además del material deseado el no deseado como se observa en la figura 2

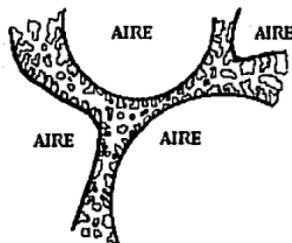


Fig 2. Presentacion esquemática de una colección de partículas finas en espuma, dirigido a reducir la selectividad.

Los nuevos métodos de flotación que se han estudiado son los siguientes:

- Ultraflotación
- Separación basada en la tensión superficial
- Separación por flotación iónica
- Flotofloculación
- Flotación de dos líquidos

**Ultraflotación:** Para tener una mayor selectividad en la flotación se utiliza la ultraflotación la cual se basa en la carga superficial del mineral, con un colector de carga contraria, para mejorar la selectividad de este modo sólo se arrastrará el mineral deseado como se observa en la figura 3

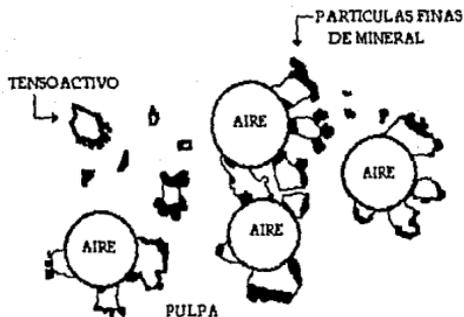


Fig 3. Ultraflotación.

Este tipo de flotación se lleva a cabo en la recuperación de sílica, arcilla y óxidos metálicos.

Separación por flotación basada en la tensión superficial: Es la flotación convencional que induce la hidrofobicidad del sólido.

Separación por flotación iónica: Esta flotación se aplica a partículas, iones o moléculas, que puedan ser separadas de soluciones acuosas con la ayuda de un colector con propiedades tensoactivas y se remueven por medios mecánicos. Está basada en principios termodinámicos y se utiliza principalmente en tratamiento de aguas o recuperación de metales valiosos como Pt, Au, etc.

Flotofloculación: Se basa en formar agregados mediante sustancias poliméricas.

Electroflotación: se basa en generar burbujas finas por electroforesis del agua y se utiliza en distintos procesos de flotación.

**Flotación de dos líquidos:** se basa en el hecho de la hidrofobicidad de las partículas las cuales se adhieren a las gotas de aceite y por lo tanto se separan en dos fases y se retira el material flotado por medios mecánicos.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Parte bibliográfica

Se han realizado estudios sobre interacciones normales adsorbente-adsorbato. Flotando silicatos en el tubo de Hallimond<sup>8</sup>. En este caso, las pruebas se realizaron con dos colectores dodecil sulfato de sodio y clorhidrato de dodecil amina, concentración ( $1 \cdot 10^{-4}$  M). Los resultados de este estudio<sup>9</sup> confirmaron el importante papel que desempeña el pH en la flotación de silicatos. Los iones  $H^+$  y  $OH^-$  son los iones que determinan el potencial de las especies minerales. La interacción normal adsorbato-adsorbente tienen origen en las interacciones electrostáticas, por lo tanto es necesario interpretar las curvas de recuperación basadas en las medidas de potencial electrocinético en función del pH.

Para obtener buenos resultados en la flotación de silicatos y basados en las interacciones electrostáticas se debe seleccionar un colector de carga opuesta a la carga superficial de los silicatos que se pretenden flotar.

El grado de dispersión de una suspensión de partículas sólidas, en solución acuosa, depende fundamentalmente de la carga superficial de las partículas sólidas. De los estudios hechos sobre sílica<sup>10,11</sup>, vidrio<sup>12</sup> y cuarzo<sup>13,14,15</sup> sabemos que el mecanismo de generación de la carga de una solución acuosa de silicatos consiste en una hidratación de la superficie al mismo tiempo que es acompañada de una disociación de hidróxidos por la inmersión. La hidratación superficial

<sup>8</sup> CASES J.M.: Surface Science, 2 (1968) 57-72.

<sup>9</sup> CASES J.M.: Propriétés électrochimiques superficielles des silicates et flottation, Silicates Industriels (1970) 145-149.

<sup>10</sup> CARMAN I. C., Trans. Faraday Soc., 36, 1946, 964

<sup>11</sup> ILLER R.K., Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1955.

<sup>12</sup> RUTGERS A.J. et M.DE SMET, Trans. Faraday Soc. 11, 1945, 758

<sup>13</sup> FUERSTENAU D.W., Streaming potential studies on quartz (Sc. D. Theses M.I.T., 1953).

<sup>14</sup> O'CONNOR D. J. et BUCHANNAN A. S., Trans. Faraday Soc., 52, 1956, 397.

<sup>15</sup> LI H. C., Theses M. Y. T., 1958

resulta de la formación de un grupo hidroxilo por átomo de silicio en la superficie. Experimentalmente se trazan curvas de variación de potencial electrocinético en función del pH, se determina el punto de carga nula de los silicatos.

Jean Cases hizo un estudio sobre la determinación del punto de carga nula de tectosilicatos en medio acuoso y concluyó<sup>16</sup> lo siguiente:

1) La carga electrolítica de las partículas se ve en la sedimentación de tectosilicatos el cual se denomina punto de carga nula. En este punto las partículas flocculan.

2) La flotación de tectosilicatos se explica bien a partir de curvas experimentales  $\zeta = f(\text{pH})$ .

a) Para flotar tectosilicatos es necesario utilizar un colector catiónico ya que la carga superficial de los tectosilicatos es negativa y la adsorción de colector en la superficie facilita las fuerzas de atracción electrostáticas.

b) Cuando los silicatos son flotados por colectores de tipo aniónico del tipo alquilsulfatos en un rango de pH de 6 a 9.5 es necesario disminuir la carga negativa superficial agregando iones activados de valencias elevadas y débil carga iónica, dentro de estos casos el ion colector no se adsorbe, pasa directamente por la superficie.

Según Blazy & Houot la activación y la depresión de los iones metálicos en la flotación son formados por tres modos de acción<sup>17</sup>:

<sup>16</sup> CASES M. J., Sur la détermination du point de charge nulle des tectosilicates en milieu aqueux. C.R. Acad. Sc. Paris. 1966 1456-1458.

<sup>17</sup> BLAZY P. & HOUOT R., Activation et dépression par des ions métalliques en flottation: essai de synthèse. Symposium A. M. S., CALGLIARI-IGLESIAS, 1965.

- 1) La acción basada sobre la formación de cristales mixtos.
- 2) Una acción doble de cargas básicas sobre los iones del cristal y los iones en solución.
- 3) Una acción de iones metálicos sobre el colector que permite obtener una capa sólida de colector sobre las superficies cristalinas.

Los procesos de flotación, coagulación y floculación son importantes para la industria; la caracterización y control de flóculos producidos requieren el control de propiedades de las suspensiones y el tamaño de distribución de los flóculos y el desarrollo del equipo. Estos factores determinan la estructura de los agregados, es decir, la densidad y la fuerza adquirida de los flóculos. El primer paso para la floculación es la adsorción del floculante en la interface líquido/sólido. El siguiente paso, es la ionización de las moléculas del floculante que es de gran importancia.

El signo de la superficie de la sílica se determina midiendo el potencial electrocinético y es negativo. Estudios realizados por Bottero, Tchoubar, Axelos, Quienne y Fiessinger encontraron<sup>18</sup> que las diferencias entre los colectores es el tamaño la carga y la conformación. En los procesos de floculación la carga decrece y el tamaño de los flóculos se incrementa conforme el pH aumenta.

---

<sup>18</sup> J. Y. BOTTERO, D. TCHOUBAR, M.A.V. AXELOS, P. QUIENNE & F. FIESSINGER. Flocculation of Silica Colloids with Hydroxy Aluminium Polycations. Relation between Floc Structure and Agregation Mechanisms, Langmuir, 1990, 6. 596-602.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Determinación de Potencial Electrocinético

Con el objetivo de determinar la carga superficial del cuarzo y el efecto de los cationes metálicos sobre la flotación del cuarzo, se determinó el potencial el potencial electrocinético de los siguientes sistemas:

- Cuarzo sólo
- Cuarzo +  $\text{Ag}^+$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)
- Cuarzo +  $\text{Ag}^+$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  M)
- Cuarzo +  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)
- Cuarzo +  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  M)
- Cuarzo +  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)
- Cuarzo +  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  M)

La determinación del potencial electrocinético de los sistemas anteriores se realizó de la siguiente manera:

Se preparó una solución de 0.5g de cuarzo molido en vía seca de granulometría inferior a  $80 \mu\text{m}$  en 500 ml de agua, posteriormente la suspensión se dividió en 10 partes de 50 ml cada una, a las cuales se les ajustó el pH en un intervalo de 3 a 11 utilizando NaOH y HCl según corresponda, esta medida se hizo en un pHmetro metrohm modelo 620, una vez ajustado el pH, se dejaron estabilizar con agitación constante durante 30 min. y después de este tiempo se volvió a tomar el valor de pH. Posteriormente se mide el potencial electrocinético, el cual depende de la visibilidad de partículas en movimiento en una celda cilíndrica bajo el microscopio, se toma la medida de unas 10 a 12 partículas diferentes y el valor que

se registra del potencial electrocinético es el promedio de éstas. Esto se hace para cada valor de pH del sistema y posteriormente se traza la curva de  $Z_p$  vs pH.

En los casos en los que se agrega catión metálico se sigue el mismo procedimiento pero agregando los cationes metálicos en las diferentes concentraciones, al inicio antes de dividir la suspensión.

los reactivos utilizados para preparar las soluciones de los cationes fueron:

- Nitrato de plata.
- Nitrato de plomo.
- Sulfato cúprico.

También se realizaron medidas de potencial electrocinético del cuarzo en presencia de colectores para los siguientes sistemas:

- Cuarzo + colector +
- Cuarzo + colector -
- Cuarzo+  $Ag^+$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)+ colector +
- Cuarzo+  $Pb^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)+ colector +
- Cuarzo+  $Pb^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)+ colector -
- Cuarzo+  $Cu^{2+}$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)+ colector +

Los colectores fueron:

- Dodecil sulfato de sodio (colector aniónico)
- Cloruro de dodecil piridinio (colector catiónico)

Cabe mencionar que la concentración que se utilizó en la medición de potencial electrocinético como en las pruebas de flotación fue de  $5 \cdot 10^{-4}$  M tanto de colector catiónico como de colector aniónico.

En este caso se sigue el mismo procedimiento para la determinación del potencial electrocinético, sólo que la adición del colector se realiza 5 minutos antes de que termine el tiempo de condicionamiento. Cabe señalar que se midió el pH final antes de la adición del colector y este valor es el que se utiliza para trazar la gráfica de potencial zeta = f (pH).

#### 4.2 Flotación de Cuarzo

El equipo que se utilizó para la flotación fue el tubo de Hallimond modificado, el cual consiste en una celda de vidrio de aproximadamente 200 ml de capacidad, con una entrada de aire en la parte inferior del tubo e inmediatamente después de la entrada de aire una pastilla de vidrio poroso, la cual permite la entrada de aire sin dejar pasar el líquido, en la parte superior del tubo se tiene un desfogue para el material flotado, como se muestra en la figura 4.

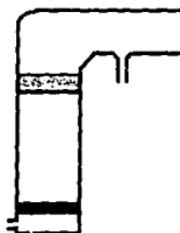


Fig 4. Celda de Hallimond modificada con la cual se realizó la flotación.

De acuerdo con los resultados del potencial electrocinético que más tarde se analizarán se determinó el tipo de colector adecuado para cada sistema.

Se trabajó con los siguientes sistemas a distintos valores de pH.

En los siguientes sistemas se utilizó un colector catiónico (cloruro de dodecil piridinio).

- ◆ Cuarzo sólo
- ◆ Cuarzo +  $\text{Ag}^+$  ( $1 \cdot 10^{-3}$  M)
- ◆ Cuarzo +  $\text{Ag}^+$  ( $1 \cdot 10^{-4}$  M)

- ◆ Cuarzo + Pb<sup>2+</sup> (1\*10<sup>-3</sup> M)
- ◆ Cuarzo + Pb<sup>2+</sup> (1\*10<sup>-4</sup> M)
- ◆ Cuarzo + Cu<sup>2+</sup> (1\*10<sup>-3</sup> M)
- ◆ Cuarzo + Cu<sup>2+</sup> (1\*10<sup>-4</sup> M)

En los siguientes sistemas se utilizó un colector aniónico (dodecil sulfato de sodio).

- ◆ Cuarzo sólo
- ◆ Cuarzo + Ag<sup>+</sup> (1\*10<sup>-3</sup> M)
- ◆ Cuarzo + Pb<sup>2+</sup> (1\*10<sup>-3</sup> M)
- ◆ Cuarzo + Cu<sup>2+</sup> (1\*10<sup>-3</sup> M)

La técnica seguida para realizar la flotación fué la siguiente:

1. Colocar en un vaso de precipitados 2 g de cuarzo molido previamente y 200 ml de agua con agitación constante.
2. Ajustar el valor de pH en un intervalo de 3 a 11 con NaOH y HCl según corresponda.
3. Agregar el colector a una concentración de 5\*10<sup>-4</sup> M y dejar estabilizar durante 5 min. con agitación constante.
4. Medir nuevamente el valor de pH.
5. Colocar la solución en la celda de flotación con agitación constante.
6. Introducir el aire a la celda (tubo de Hallimond) con un flujo aprox. 10 l/hr.
7. El tiempo de flotación fué de 2 min. recolectando lo flotado en un recipiente.
8. El material flotado y no flotado se filtró por separado y se lavó.
9. Posteriormente se secó en la mufla a 60°C.
10. Las muestras se pesaron y se obtuvieron los rendimientos para cada valor de pH.

Se trabajó con cada sistema a distintos valores de pH los cuales fueron 3, 5, 7, 9 y 11. Estos cinco puntos se utilizaron para hacer la gráfica del sistema y observar el comportamiento del mismo.

Se utilizó el mismo procedimiento para los demás sistemas pero agregando los cationes metálicos antes de ajustar el pH.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSION**

Debido a que el cuarzo es un mineral oxidado, su flotación se realiza según fenómenos electrostáticos, es decir que dependiendo de la carga superficial del mineral y según el pH de la solución, se seleccionará el colector adecuado. Si el cuarzo posee carga negativa, se selecciona un colector catiónico, mientras que si posee carga positiva se seleccionará un colector aniónico.

Dado que el objetivo del trabajo es establecer si la presencia de cationes metálicos tiene como efecto la activación o depresión del cuarzo, y dado que el mecanismo que controla la flotación de este mineral es de tipo electrostático, es necesario conocer la carga superficial para lo cual se determinó el potencial electrocinético.

### **5.1 Potencial Electrocinético**

#### **a) Cuarzo sólo.**

Los resultados obtenidos en la determinación del potencial electrocinético del cuarzo se presentan en la figura 5

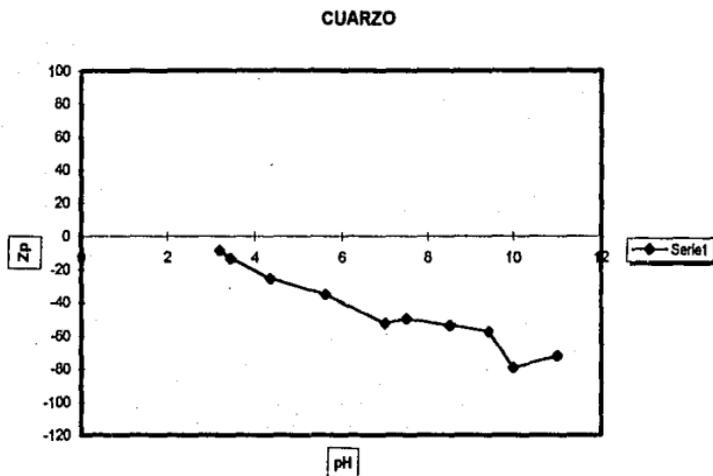


Fig 5. Potencial electrocinético del cuarzo.

La carga superficial del cuarzo es negativa en todo el dominio de pH estudiado. A mayor valor de pH, la carga del cuarzo es más negativa. Con base en las cargas de las partículas del cuarzo se determina que tipo de colector se utilizará para cada sistema ya que en el caso del cuarzo la flotación depende básicamente de interacciones electrostáticas, y en este caso necesitaremos un colector cargado positivamente para obtener un rendimiento satisfactorio, el colector deberá de ser de cadena relativamente corta para tener mayor selectividad.

b) Cuarzo en presencia de cationes metálicos.

Se determinó el potencial electrocinético del cuarzo en presencia de diferentes cationes metálicos y a diferentes concentraciones para determinar que efecto tienen éstos sobre la carga del cuarzo y posteriormente sobre su flotación.

Se trabajó con los siguientes cationes metálicos: Plata ( $\text{Ag}^+$ ), Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y Plomo ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

b.1) Caso de la plata.

Los resultados obtenidos de potencial electrocinético del cuarzo en presencia de plata  $1 \cdot 10^{-4}$  M y  $1 \cdot 10^{-3}$  M, se presentan en las figuras 6 y 7.

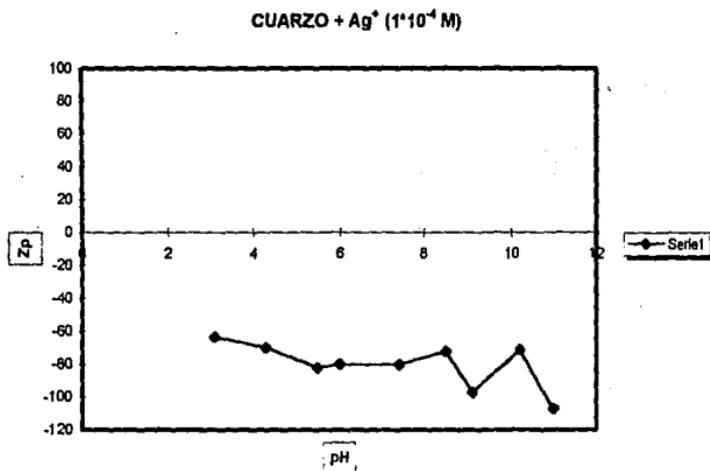


Fig 6. Efecto de la plata ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) sobre el cuarzo.

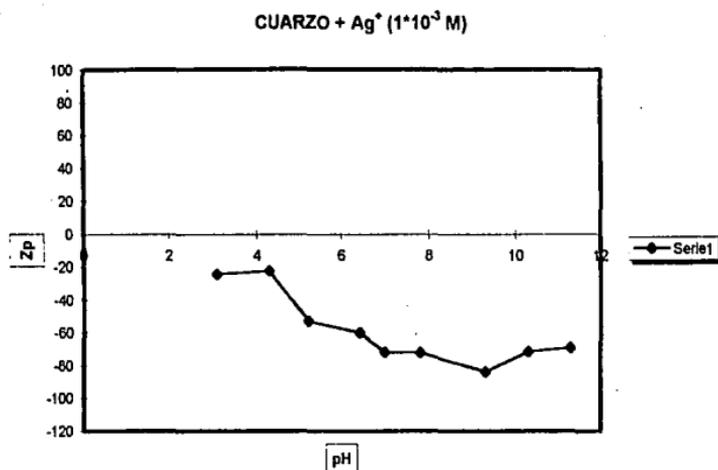


Fig 7. Efecto de la plata (1\*10<sup>-3</sup> M) sobre el cuarzo.

Como se puede observar a mayor concentración de plata la carga superficial es menos negativa. De lo cual podemos pensar que habrá un efecto de depresión en cuanto a la flotación del cuarzo conforme aumenta la concentración de plata cuando se utilice un colector catiónico, ésto se comprobará más adelante cuando se presenten los resultados de las pruebas de flotación.

Sin embargo, para ambas concentraciones de plata, el potencial electrocinético es más negativo que para el cuarzo sólo, lo que implica que globalmente la plata activa la flotación de cuarzo con colectores catiónicos.

#### b.2) Caso del cobre.

Las figuras 8 y 9 muestran los resultados obtenidos en la determinación del efecto del cobre a diferentes concentraciones 1\*10<sup>-1</sup> M y 1\*10<sup>-3</sup> M respectivamente.

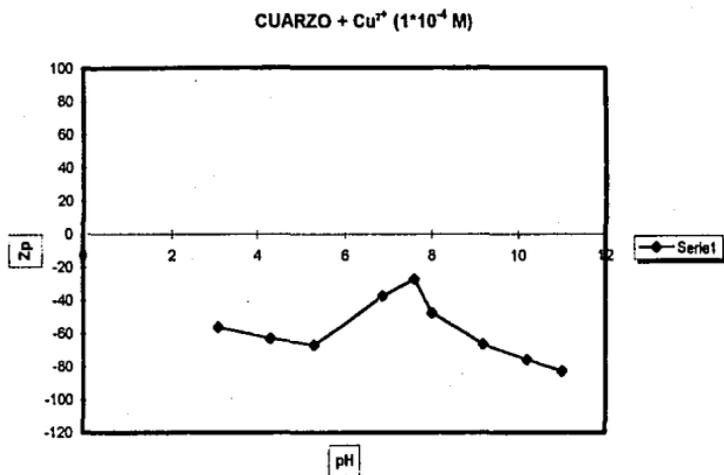


Fig 8. Efecto del cobre ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) sobre el cuarzo.

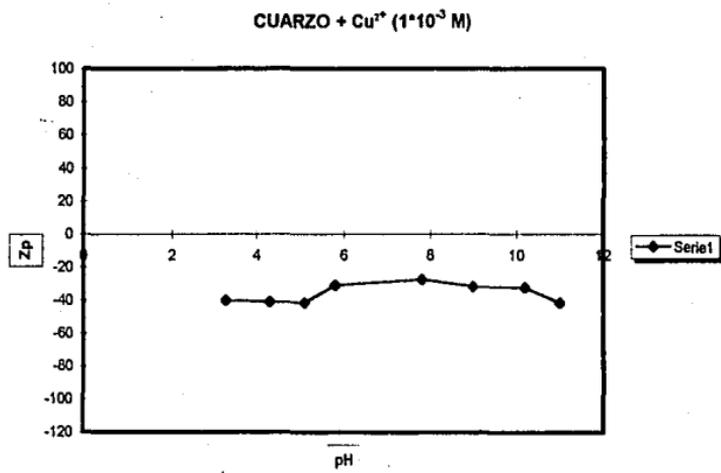


Fig 9. Efecto del cobre ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) sobre el cuarzo.

De manera general se obtiene la misma tendencia que en el caso de la plata, sin embargo en este caso, la disminución de la carga negativa superficial es más marcada, por lo que podríamos esperar en este caso, un mayor efecto de depresión.

### b.3) Caso del plomo.

Los resultados obtenidos en la determinación del efecto del plomo en concentraciones de  $1 \cdot 10^{-4}$  M y  $1 \cdot 10^{-3}$  M sobre el cuarzo se muestran en las figuras 10 y 11 respectivamente.

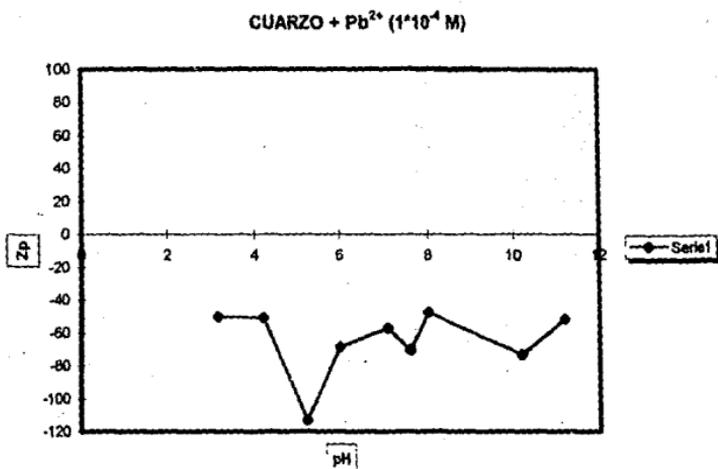


Fig 10. Efecto del plomo ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) sobre el cuarzo.

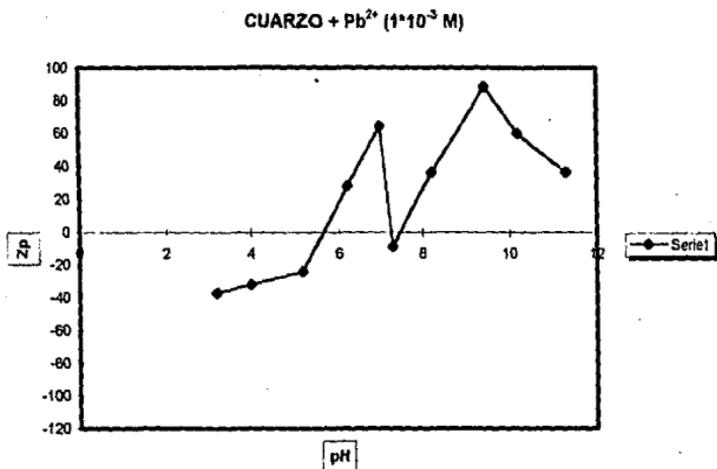


Fig 11. Efecto del plomo (1\*10<sup>-3</sup> M) sobre el cuarzo.

Al igual que los casos anteriores, se observa la misma tendencia, sin embargo en este caso y para la concentración de plomo más elevada (1\*10<sup>-3</sup> M), el valor de potencial electrocinético es positivo para algunos valores de pH, lo cual provocaría una depresión total al utilizar un colector catiónico, pero podría flotar con uno aniónico.

#### b.4) Representación gráfica de conjunto.

Con el objeto de apreciar el efecto de los cationes metálicos a las concentraciones estudiadas sobre el cuarzo, se reunieron los resultados mostrados anteriormente en los gráficos de las figuras 12 y 13.

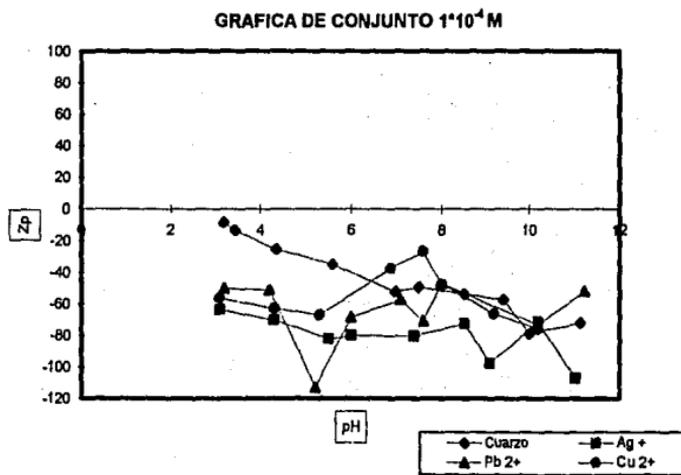


Fig 12. Efecto de los cationes metálicos ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) sobre el cuarzo.

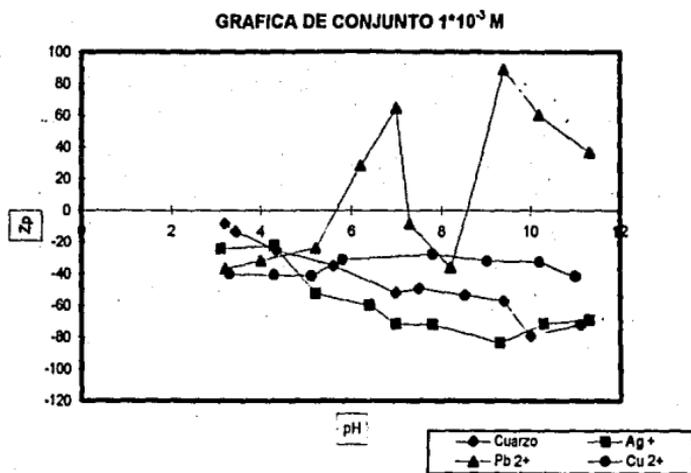


Fig 13. Efecto de los cationes metálicos ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) sobre el cuarzo.

Estos gráficos permiten observar que los valores de potencial Z obtenidos para los tres metales ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) a concentraciones  $1 \cdot 10^{-4}$  M y  $1 \cdot 10^{-3}$  M tuvieron comportamientos similares en distintos grados, como se observa, el plomo es mucho más depresor que los demás cationes metálicos.

Con base en los resultados obtenidos en las medidas de potencial electrocinético cabe señalar los siguientes aspectos:

Como se ve en la fig. 5, que representa la medida del potencial Z a diferentes valores de pH del cuarzo sólo, se observa claramente que el sistema está cargado negativamente y por lo tanto para realizar su flotación se tendrá un buen rendimiento si se utiliza un colector de tipo catiónico.

En el sistema de plomo  $1 \cdot 10^{-3}$  M se observa que las partículas están cargadas positivamente por lo que sería conveniente para ratificar lo dicho anteriormente, utilizar un colector aniónico, con el cual se tendrán mejores rendimientos en la flotación que con colector catiónico.

## 5.2 Flotación con Colector Catiónico

Ya que el objetivo principal de este trabajo es establecer si la presencia de cationes metálicos tiene como efecto la activación o depresión del cuarzo y de acuerdo con el mecanismo que controla la flotación que es de tipo electrostático, es necesario conocer la carga superficial por lo cual se determinó el potencial electrocinético.

a) Cuarzo sólo.

Con base en la carga superficial del cuarzo la cual es negativa se determinó el tipo de colector, en este caso el colector que se escogió fue de tipo catiónico.

Los resultados obtenidos de la flotación de cuarzo se presentan en la figura 14.

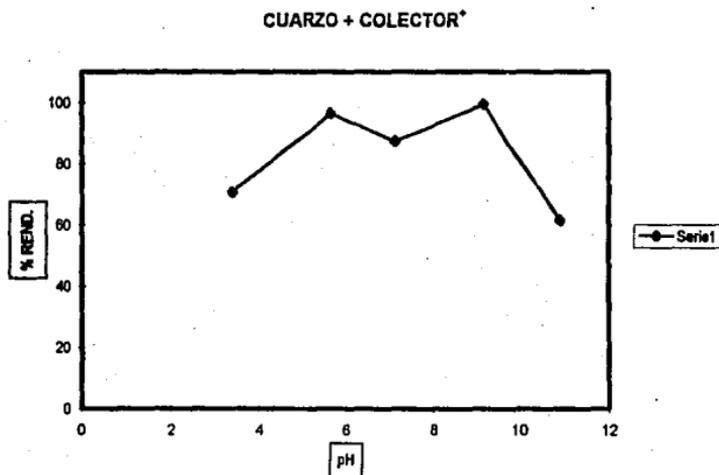


Fig 14. Flotación de cuarzo en presencia de un colector catiónico.

Como se muestra en la fig. 14 se tiene un rendimiento alto de flotación con el colector de tipo catiónico ya que como se dijo anteriormente el mecanismo de la flotación del cuarzo es de tipo electrostático.

#### b) Cuarzo en presencia de cationes metálicos.

Se realizaron flotaciones de cuarzo en presencia de los cationes metálicos a diferentes concentraciones y distintos valores de pH. Las concentraciones, los valores de pH y los cationes metálicos que se utilizan son los estudiados anteriormente en las medidas de potencial electrocinético.

Las flotaciones efectuadas con los cationes metálicos fueron hechas con el mismo colector que se utilizó para la flotación de cuarzo sólo, para observar el fenómeno de activación o depresión del cuarzo en presencia de éstos.

##### b.1) Caso de la plata.

Los resultados obtenidos de la flotación del cuarzo en presencia de plata  $1 \cdot 10^{-4}$  M y  $1 \cdot 10^{-3}$  M se presentan en las figuras 15 y 16.

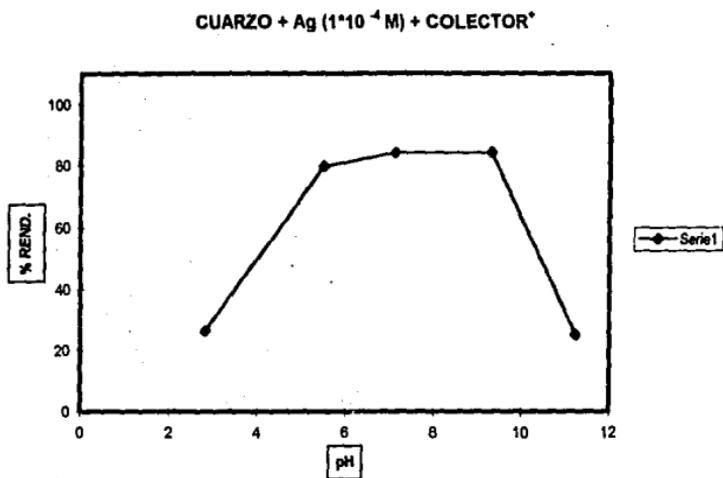


Fig 15. Efecto de la plata ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) en presencia de un colector catiónico.

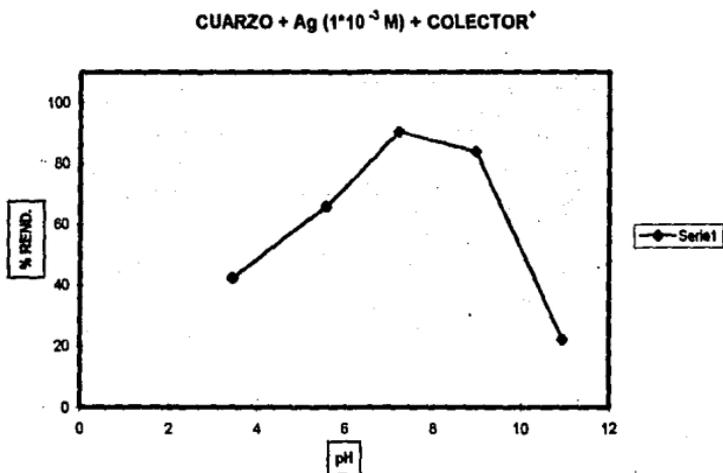


Fig 16. Efecto de la plata ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) sobre la flotación de cuarzo en presencia de un colector catiónico.

como se observa en las figuras 15 y 16 para el caso de la plata se nota que la flotación de cuarzo se deprime en presencia de plata y a mayor concentración de plata se nota una depresión mayor.

b.2) Caso del cobre.

Las figuras 17 y 18 presentan las recuperaciones de cuarzo obtenidas en las pruebas de flotación en presencia de cobre a diferentes concentraciones ( $1 \cdot 10^{-4}$  M y  $1 \cdot 10^{-3}$  M).

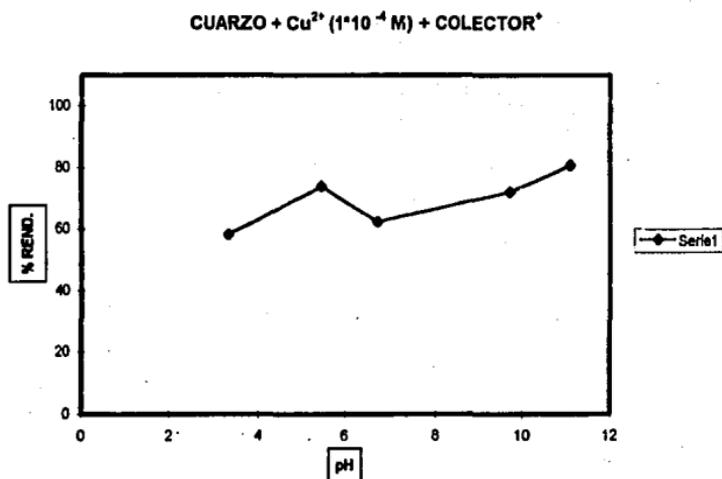


Fig 17. Efecto del cobre ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) sobre la flotación de cuarzo en presencia de un colector catiónico.

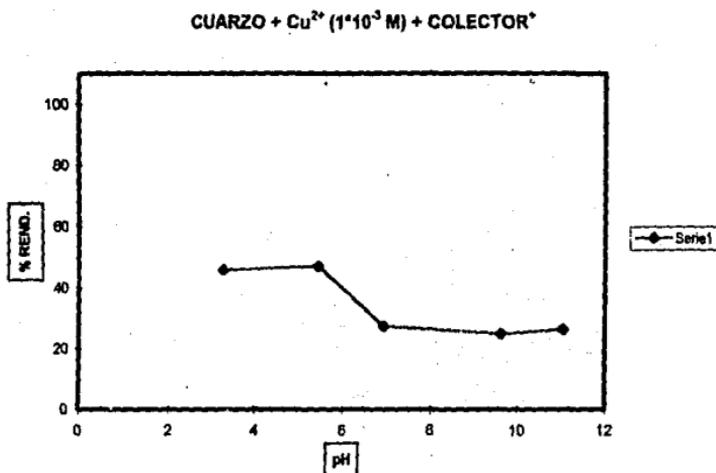


Fig 18. Efecto del cobre (1\*10<sup>-3</sup> M) en presencia de un colector catiónico.

Se obtiene la misma tendencia que en el caso de la plata, sin embargo en este caso, la depresión del cuarzo es más marcada que en el caso de la plata como lo habíamos visto anteriormente en los resultados de potencial electrocinético.

### b.3) Caso del Plomo.

Los resultados obtenidos en la flotación de cuarzo en presencia de colector catiónico y plomo en concentraciones de 1\*10<sup>-4</sup> M y 1\*10<sup>-3</sup> M se presentan en las figuras 19 y 20 respectivamente.

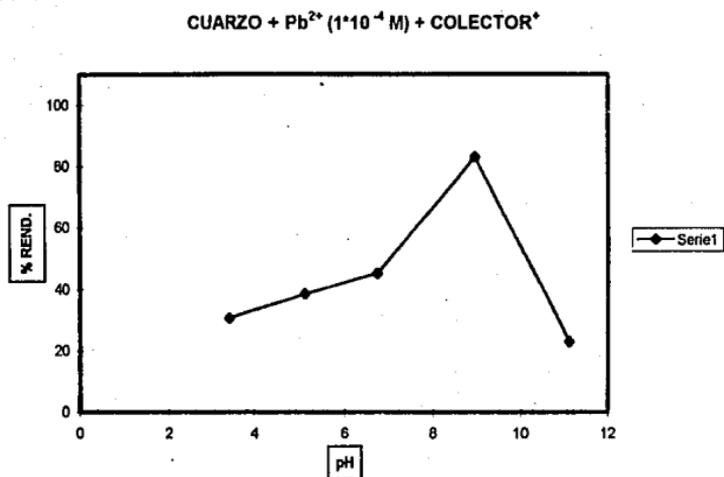


Fig 19. Efecto del plomo (1\*10<sup>-4</sup> M) en presencia de un colector catiónico.

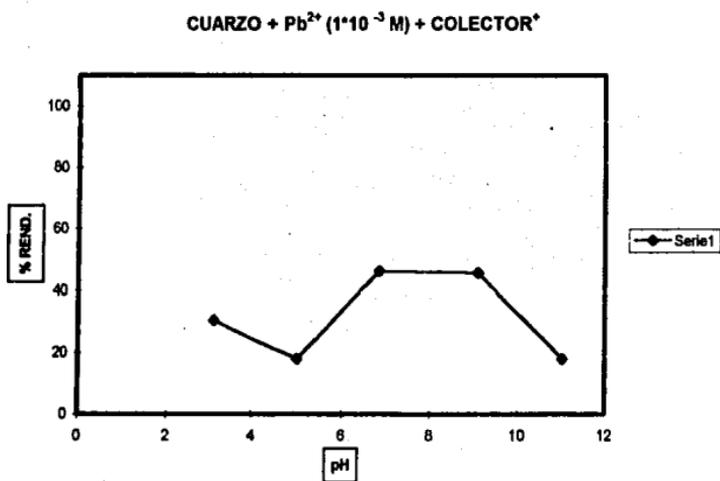


Fig 20. Efecto del plomo (1\*10<sup>-3</sup> M) sobre la flotación de cuarzo en presencia de un colector catiónico.

como podemos observar en estas gráficas el rendimiento de flotación es muy pequeño, y así como lo habíamos previsto para este sistema con las medidas de potencial electrocinético, la flotación del cuarzo en presencia de plomo se deprime, ya que con el colector catiónico el cuarzo en presencia del plomo no flotó.

### 5.3 Potencial Electrocinético con Colector<sup>+</sup> y Colector

Para confirmar los resultados de la flotación se realizaron medidas de potencial electrocinético de los sistemas estudiados a concentraciones altas en presencia del colector catiónico y aniónico. Dichas medidas nos proporcionan información de los efectos que producen los cationes metálicos en la flotación de cuarzo.

a) Para el caso del cuarzo.

Se realizaron mediciones de potencial electrocinético con colector catiónico a una concentración de  $5 \cdot 10^{-4}$  M, a diferentes valores de pH en presencia de colector catiónico con el fin de poder confirmar los resultados que se obtuvieron en la flotación y basándonos en la hipótesis de las interacciones electrostáticas, en la figura 21 se muestra la gráfica de Zp vs pH.

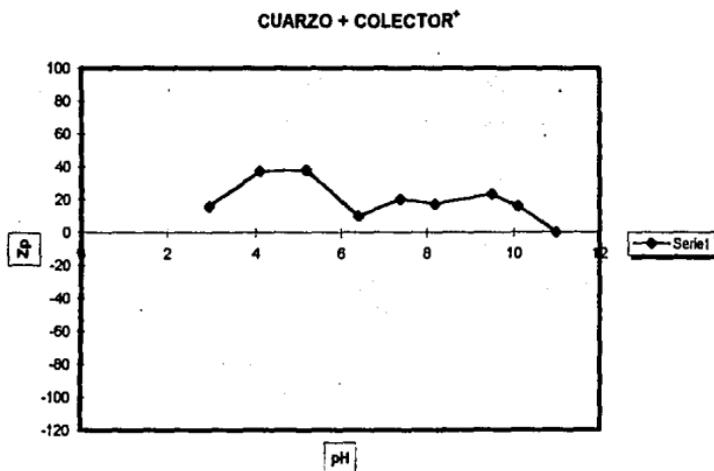


Fig 21. Efecto del colector catiónico sobre el cuarzo.

En esta gráfica podemos observar que efectivamente se tiene una adsorción del colector sobre el cuarzo y está en un rango donde fácilmente floclan estas partículas cargadas ya que se encuentran en un rango donde la carga se neutraliza, por lo tanto se tiene un buen rendimiento de flotación como se observa en la figura 14.

El caso del cuarzo en presencia de un colector aniónico se presenta en la figura 22.

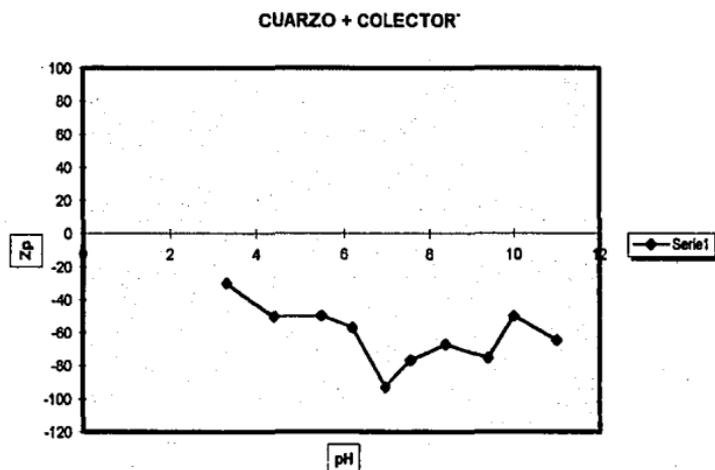


Fig 22. Efecto del colector aniónico sobre el cuarzo.

En este caso se observa una ligera adsorción del colector en el cuarzo pero se encuentra por debajo del rango donde la carga es nula y por lo tanto se espera un rendimiento de flotación muy bajo, esto se confirmará al analizar la gráfica de rendimiento de flotación vs pH.

## b) Caso de la plata.

En este caso sólo se realizaron medidas con colector catiónico ya que en principio y teniendo en cuenta los resultados que se tienen de potencial electrocinético en presencia de plata se observa que la plata activa la flotación del cuarzo y en los resultados de rendimiento de flotación se observa lo contrario por lo que se hizo una medida de potencial electrocinético en presencia de colector catiónico para explicar este comportamiento. En la figura 23 se muestra este caso.

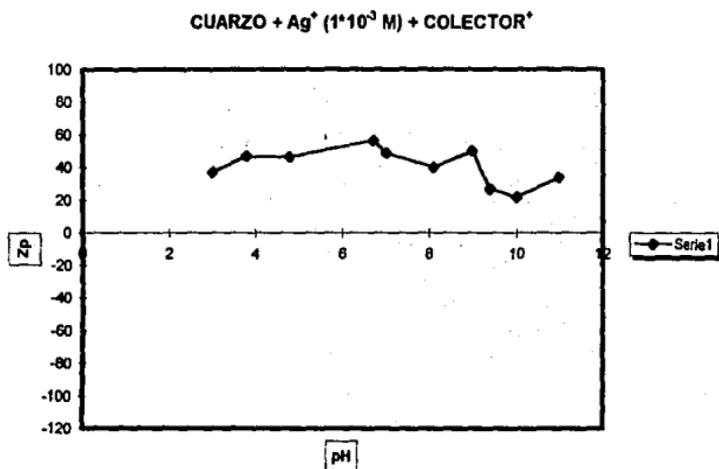


Fig 23. Efecto de la plata (1\*10<sup>-3</sup> M) en presencia de colector catiónico sobre el cuarzo.

Lo que se observa en esta gráfica es que se tiene una adsorción muy importante de colector y por eso se tiene un rendimiento menor al esperado, para lograr un claro

resultado de que la plata efectivamente tiene un efecto activador sobre el cuarzo se tendría que reducir la concentración de colector.

c) Para el caso del cobre.

Este caso es parecido al de la plata, en los estudios anteriores de potencial electrocinético se presenta un efecto activador aunque menor que la plata y sin embargo se obtiene un efecto depresor. En la figura 24 se observa la curva de  $Z_p$  Vs pH del cuarzo con cobre en presencia de colector catiónico.

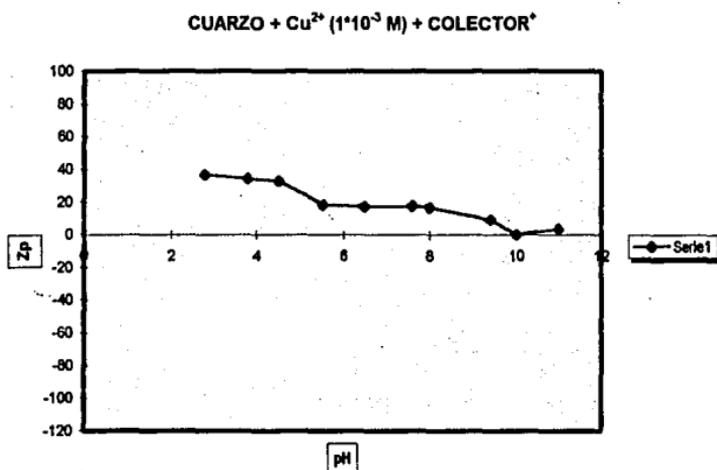


Fig 24. Efecto del cobre ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) en presencia de colector catiónico sobre el cuarzo.

En este caso se observa una adsorción del colector sobre el sistema, pero para obtener una flotación adecuada se necesita estar más cerca del punto de carga nula, por lo cual como en el caso de la plata se tendrá que reducir la concentración de colector.

c) Para el caso del plomo.

En este caso se hicieron mediciones para la concentración más alta en presencia tanto de colector catiónico como de colector aniónico y se obtuvieron los siguientes resultados. En la figura 25 se observa el caso del sistema de plomo en presencia de colector catiónico.

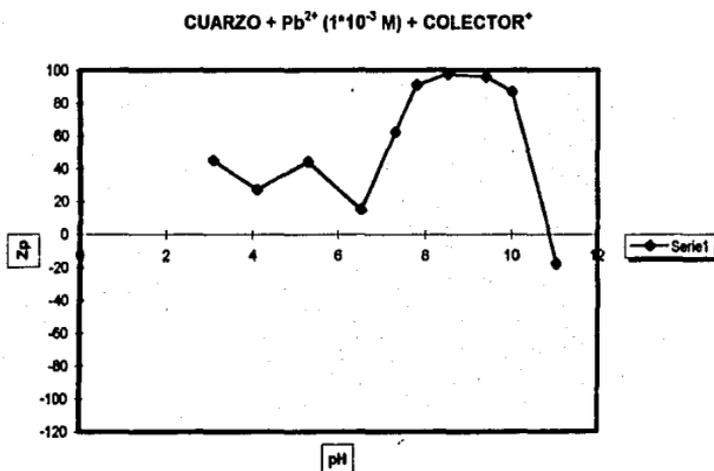


Fig 25. Efecto del plomo ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) en presencia de colector catiónico sobre el cuarzo.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

En esta gráfica se observa que las partículas están muy alejadas del punto de carga nula como era de esperarse y lo cual confirma que el rendimiento de flotación hubiera sido muy bajo, o sea que en este caso la flotación de cuarzo se deprime en presencia de plomo.

En la figura 26 se tiene el sistema de plomo en presencia de colector aniónico.

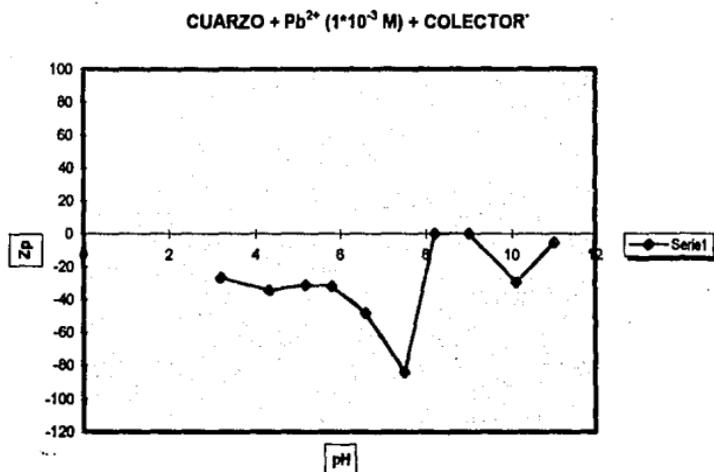


Fig 26. Efecto del plomo ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) en presencia de colector aniónico sobre el cuarzo.

En esta gráfica observamos que el colector se adsorbió en el sistema y por lo tanto esperaríamos un buen rendimiento de flotación pero lo veremos en la siguiente parte de desarrollo experimental en la cual sólo se observa el efecto del plomo en la flotación de cuarzo.

#### 5.4. Flotación de Cuarzo y Plomo en presencia de Colector Aniónico.

La flotación de cuarzo y plomo en presencia de colector aniónico confirma que el mecanismo que controla la flotación de este mineral es de tipo electrostático.

##### a) Caso de cuarzo en presencia de colector aniónico.

Para esto se realizó la flotación de cuarzo en presencia de colector aniónico y los resultados de esta flotación se presentan en la figura 26.

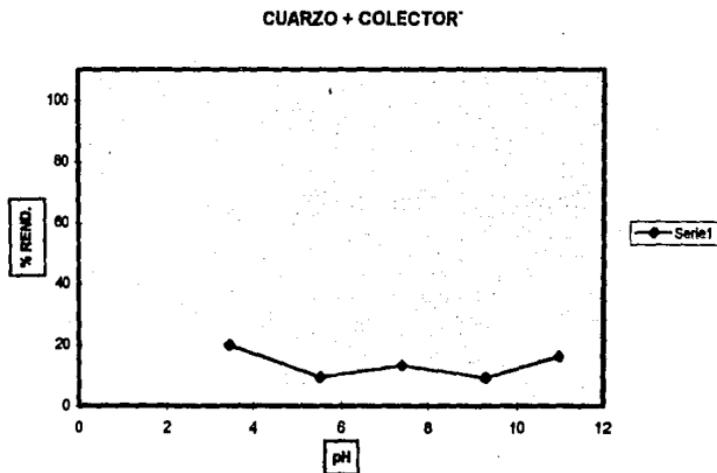


Fig 26. Flotación de cuarzo en presencia de colector aniónico.

Como se observa en esta gráfica y como ya lo habíamos previsto al observar las graficas de potencial electrocinético en presencia de colector aniónico, el

rendimiento del cuarzo fue muy pequeño y esto se debe a que no se anuló la carga electrostática con el colector aniónico.

b) Caso del plomo en presencia de colector aniónico.

En este caso se flotó el cuarzo en presencia del plomo a una concentración de ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) con un colector aniónico y los resultados se presentan en la figura 27.

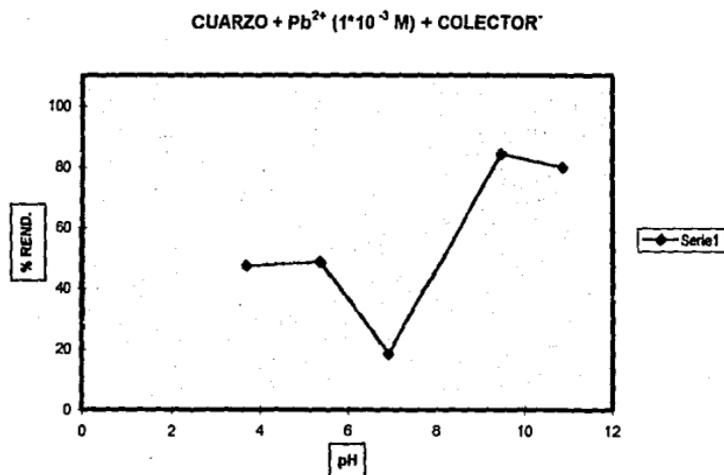


Fig. 27. Flotación de cuarzo en presencia de plomo ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) con un colector aniónico.

Como podemos observar con este resultado confirmamos lo dicho anteriormente, el mecanismo de este mineral es de tipo electrostático, como se observa en la gráfica se obtuvo una flotación con un rendimiento alto como se esperaba al analizar los resultados del potencial electrocinético del sistema cuarzo en presencia de plomo ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) con colector de tipo aniónico.

## 6. CONCLUSIONES

Los cationes metálicos presentan en general un efecto de depresión sobre la flotación de cuarzo cuando éste se flota con surfactantes catiónicos.

La carga superficial del cuarzo es menos negativa cuando éste se pone en contacto con cationes metálicos.

Entre mayor es la concentración del catión metálico, menos negativa es la carga superficial (potencial zeta). Inclusive puede llegar a invertirse el signo del potencial en presencia de cantidades mayores de cationes metálicos.

La determinación del potencial electrocinético es fundamental para la selección adecuada del colector para flotar el cuarzo.

Es necesario realizar determinaciones de potencial zeta del cuarzo en presencia de cationes metálicos, en función de la concentración de estos últimos para buscar la concentración del colector que permite tener valores de potencial zeta muy cercanos a cero, para de esta manera favorecer una buena floculación y flotación. Si se mete un exceso de colector catiónico, el cuarzo adquiere una carga positiva elevada y ésto impide tener una buena floculación.

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. Kenneth J. Ives, *The scientific Basis of Flotation* (1984).
2. Cyanamid, *Manual de Productos Químicos para la Minería*, Cap. 3 y 4 (1986).
3. Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surfaces Properties and Biochemistry*, New York, J. Wiley (1979).
4. Joaquín Ocón & Angel Vian, *Elementos de Ingeniería Química (Operaciones Básicas)*, 364-371 (1972).
5. Ullmans, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A23 603-607 (1985).
6. Jonh J McKetta, *Encyclopedia of Chemical Processing and Desing.* 46 134-139 (1990).
7. Kirk-Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química* 14, 493-538 (1985).
8. Rolando Herrera Urbina. *Electrocinética y El Potencial Zeta*, sin publicar.
9. M. Casses, "Propiétés électrochimiques Superficielles des Silicates et Flottation", *Silicates Industriels*, Octobre 1970, 145-149.
10. M. Casses, N. Doerler et M. François, "Influence de Différents Types de Broyage Fin Sur Les Minéraux: Cas du Quartz", *Industrie Minérale-Mines et Carrières- Les Techniques*, (1986) 1-7.
11. Blake & J. A. Kitchener, "Stability of Aqueous Films on Hydrofobic, Methylated Silica", 1435-1442 (1970).

12. Drzymala, T. Chmielewski, K. L. Wolters, D. H. Birlingmair and T. D. Wheelock, "Microflotation Measurement Based on Modified Hallimond Tube", Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section, 101, C17-24 (1968).
13. J. Casses, "Sur la Détermination du Point de Charge Nulle des Tectosilicates en Milieu Aqueux", C. R. Acad. Sc. Paris, t. 262, 1456-1458 (1966).
14. Blazy et R. Houot, "Activation et Dépression par des Ions Métalliques en Flottation: Essai de Synthèse", Symposium A. M. S., Cagliari-Iglesias, 1965, 1-7.
15. Y. Bottero, P. Tchoubar, M. A. V. Axelos, P. Quienne and F. Fiessinger, "Flocculation of Silica colloids with Hydroxy Aluminium Polycations. Relation between the Structure and Agregation Mechanism", Langmuir 6 (3), 596-602 (1990).
16. Herrera Urbina & D. W. Fuerstenau, "The Effect of Trace Metal ion Impurities on the Hydroxamate Flotation of Quartz", Int. J. Miner. Process. 21, 1987, 307-310.
17. L. Wei and R. W. Smith, "Anionic Depressant Function in Anionic Flotation of Hematite", Int. J. Miner. Process. 21, 1987, 93-103.
18. A. V. Axelos, D. Tchoubar and J. Y. Bottero, "Small- Angle X-Ray Scattering Investigation of the Silica/Water Interface: Evolution of structure with pH", Langmuir, 5, 1989, 1186-1190.