

131



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"FLOTACION DE BLENDA OXIDADA
CON IODO UTILIZANDO UN COLECTOR
TIPO XANTATO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

LUZ VERONICA VIRUEGA MARTINEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F., 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



EXÁMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

- Presidente:** Prof. José Luz González Chávez.
Vocal: Prof. Sergio García Galán.
Secretario: Prof. Rosa Elva Rivera Santillán.
1er. Suplente: Prof. Tezozomoc Pérez López.
2o. Suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica y Departamento de Química Analítica

División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química

U. N. A. M

Asesor:

Prof. José Luz González Chávez.

Supervisor Técnico:

Prof. Rosa Elva Rivera Santillán.

Sustentante:

Luz Verónica Viruega Martínez.

Dedico esta tesis a:

Mi madre: Luz Martínez Moreno quien con todo su cariño me ha enseñado a ser paciente y tener Fé, quien en todo momento me ha alentado para lograr lo que deseo, sin importar cuanto trabajo me cueste dándome con ello la pauta para acrecentar y reforzar la confianza en mi misma.

Mis hermanos: Alfredo, Alejandro, Ernesto y Gabriela por su apoyo incondicional a lo largo de mi existencia.

Mis asesores: Dr. José Luz González Ch. y Dra. Rosa Elva Rivera por su orientación y apoyo a lo largo de este trabajo.

Daniel Reyna.

La Universidad Nacional Autónoma de México, mis profesores, compañeros, amigos y todos aquellos que de manera directa o indirecta facilitaron la realización de este trabajo.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la flotación de esfalerita, blenda o sulfuro de zinc en presencia de un agente oxidante como activador, en este caso se decidió emplear yodo. Para realizar la flotación se utilizó un colector de tipo xantato (amilxantato de potasio). Particularmente se investiga la posibilidad que existe de explotar de una manera más eficiente las minas en nuestro país, las cuales desde antaño han sido explotadas con métodos que en cierto modo han resultado ser poco productivos, ya que durante su explotación han dejado residuos aún ricos en minerales importantes; sobre tales residuos de un modo u otro todavía se puede extraer minerales con buenos resultados sin necesidad de llevar a cabo otras operaciones muy costosas.

La metodología seguida para realizar el estudio se cita a continuación:

- a) Determinación polarográfica de la pureza del mineral.
- b) Estudio de la reacción de oxidación del mineral.
- c) Determinación de la cinética de reacción.
- d) Determinación del potencial electrocinético.
- e) Flotación del mineral con diferentes concentraciones de oxidante.
- f) Pruebas de turbidez.

INDICE

Capítulo I.	Introducción.	1
Capítulo II	Generalidades.	4
	II.1 Importancia del Zinc.	4
	II.1.1 Propiedades Químicas.	4
	II.1.2 Propiedades Físicas.	5
	II.1.3 Obtención Química.	5
	II.1.4 Importancia Económica.	6
	II.1.5 Aplicaciones del Zinc.	12
	II.1.6 Espectativas del Zinc.	13
	II.2 Flotación.	16
	II.2.1 Fundamentos de la flotación.	18
	II.2.2 Efecto del tamaño de partícula sobre la flotación.	21
	II.2.3 Flotación, depresión y activación de la esfalerita.	23
	II.2.4 Reguladores.	24
	II.2.5 Activación.	26
	II.2.6 Depresión.	27
	II.3 Potencial electrocinético y doble capa eléctrica.	28
	II.3.1 Doble capa eléctrica.	28
	II.3.2 Potencial zeta.	34
	II.3.3 Importancia práctica del potencial zeta.	34
	II.3.4 Cambios del potencial electrocinético en la doble capa eléctrica.	36
	II.3.5 Efecto de la adsorción de iones y moléculas sobre el potencial zeta.	39
	II.4 Colectores.	40
	II.4.1 Mecanismo de flotación.	41
	II.4.2 Propiedades semiconductoras.	42
	II.4.3 Condición en la superficie.	43
	II.4.4 Estructura.	45

	II.4.5 Tipo de colectores.	45
	II.4.6 Clasificación de los colectores de acuerdo a sus propiedades de disociación.	46
	II.4.7 Mecanismo de reacción colector-mineral.	48
	II.4.8 Características estructurales de los colectores tipo xantato.	52
	II.4.9 Reacción entre xantatos y minerales.	54
Capítulo III	Desarrollo experimental.	56
	A. Determinación polarográfica de la pureza del mineral.	56
	B. Estudio de la reacción de oxidación del mineral.	57
	C. Determinación de la cinética de reacción.	58
	D. Determinación del potencial electrocinético.	58
	E. Flotación del mineral con diferentes concentraciones de oxidante.	59
	F. Pruebas de turbidez.	61
Capítulo IV	Resultados y discusión.	62
	A. Determinación polarográfica de la pureza del mineral.	62
	B. Estudio de la reacción de oxidación del mineral.	63
	C. Determinación de la cinética de reacción.	63
	D. Determinación del potencial electrocinético.	64
	E. Flotación del mineral con diferentes concentraciones de oxidante.	69
	F. Pruebas de turbidez.	74
Capítulo V	Conclusiones.	77
Capítulo VI	Bibliografía.	78

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La industria minera explotaba hasta 1960 yacimientos de minerales sulfurados masivos, cuya producción era suficiente para el mercado de los metales de base (plomo, zinc, cobre y hierro). Estos yacimientos se caracterizan por tener una malla de liberación superior a 50 μm .

El beneficio del zinc se realiza mediante diferentes técnicas, una de las cuales es la flotación diferencial. Este proceso consiste en realizar una flotación secuencial de los minerales para concentrar, que en el caso de la evolución hacia pH básicos, y según el modo de asociación se puede resumir bajo el esquema general de la figura 1. Más del 90% de los minerales de los yacimientos se tratan mediante esta técnica.

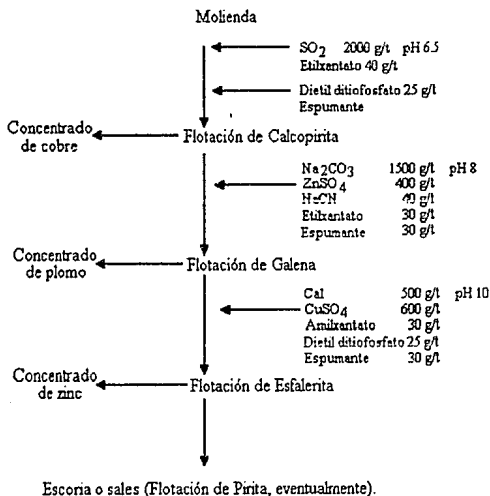


Fig. 1 Ejemplo de flotación secuencial con evolución hacia pH básicos. Barbery (1980). [1]

Desafortunadamente, este tipo de yacimientos tienen tendencia a ser raros. Por otra parte, una estimación señala que en el año 2000, si el consumo actual se mantiene, se deberá aumentar la producción de plomo en un 50% y la de zinc en un 30%. Con lo anterior se entiende la necesidad de encontrar otros yacimientos. Es a partir de 1960 que investigaciones han permitido evidenciar los yacimientos de tipo volcánico sedimentario*, hasta entonces desconocidos. Esto conlleva los problemas de beneficio de estos yacimientos.

La valorización de los yacimientos de minerales sulfurados complejos, constituye uno de los mayores problemas en la actualidad en el tratamiento de minerales. Dadas sus características particulares (agregación compleja de los sulfuros, malla de liberación muy fina, yacimientos muy importantes pero de contenidos bajos), se presentan dos dificultades principales:

1º.- Es imposible aplicar las reglas de flotación puestas a punto para los minerales masivos para el beneficio de los minerales complejos.

2º.- Su tratamiento necesita el uso de cantidades importantes de reactivos (modificadores, depresores, colectores) aumentando las dificultades y el costo del tratamiento.

Para disminuir estas dificultades es necesario poner a punto esquemas de tratamiento de los minerales complejos utilizando reactivos en número y en cantidad reducidos, poco costosos y fácilmente transportables.

A pesar de que la importancia económica a nivel mundial de los procesos de flotación por formación de espuma es extraordinaria e indiscutible, nunca han despertado un interés general. Debido en parte a que las grandes instalaciones de flotación se encuentran situadas principalmente en regiones alejadas donde se explotan los filones metalíferos y también a que estos procesos no han sido el resultado de investigaciones básicas sino que se han desarrollado a través de los años, principalmente por métodos empíricos poco espectaculares. A juzgar por la escala en que se utiliza, ya que se tratan cerca de mil millones de toneladas de mineral anuales, el método de flotación por formación de espuma para la concentración de menas es una de las aplicaciones más importantes de la química de superficies. En la actualidad se ha alcanzado un punto en que para mejorar los procesos de flotación se requiere un conocimiento más profundo de sus fundamentos.

*Estos yacimientos se originan por la compactación del azufre nativo de zonas volcánicas con materiales como metales y minerales de los depósitos de zonas aledañas [2].

Actualmente se emplean técnicas experimentales modernas para estudiar el mecanismo de acción de las sustancias tensoactivas empleadas.

En el presente trabajo estudiamos la acción de oxidantes como activadores o depresores de los sulfuros. Se estudia específicamente la acción del yodo sobre la flotación de la esfalerita.

En una primera parte se estudia la reacción de óxido reducción de la esfalerita con yodo.

Por otra parte, se estudia la modificación de la superficie de la esfalerita al oxidarla con el yodo por técnicas electrocinéticas y finalmente las características de flotación de esfalerita en presencia y en ausencia de oxidante utilizando el amilxantato de potasio como colector.

CAPÍTULO II

GENERALIDADES.

1. IMPORTANCIA DEL ZINC

Un renglón de gran importancia en la economía de México es la industria minera, tanto porque genera materia prima para la industria nacional de la transformación y de capital porque la exportación de excedentes genera el ingreso de divisas y evita su fuga al no importar minerales [3].

La industria minera es además, una industria multiplicadora porque involucra la creación de medios de transporte y estimula obras de infraestructura.

En la naturaleza, el zinc se encuentra presente como sulfuro, blenda ZnS ; carbonato, smithsonita $ZnCO_3$; óxido, cincita ZnO ; silicato, calamina $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ y como óxido mixto de hierro, manganeso y zinc, franklinita $(Fe, Mn, Zn)O$.

1.1 PROPIEDADES QUÍMICAS.

El zinc es un metal químicamente activo, desplaza al hidrógeno de ácidos diluidos, aunque su acción es muy lenta cuando se encuentra puro.

No se altera en el aire seco, pero en el húmedo se oxida recubriéndose de una película adherente de carbonato básico que lo protege de toda acción ulterior.

Calentando suficientemente con aire, arde con llama verdosa, formando óxido de zinc blanco. El zinc es soluble en los álcalis en ebullición dando cincatos solubles.

El zinc es un metal que debido a su resistencia a la oxidación posee una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, es empleado en techados, canalones y cornisas, se emplea en las pilas eléctricas y es usado en la conformación de muchas aleaciones como latón, plata alemana y metal Babbitt entre otras.

1.2 PROPIEDADES FÍSICAS.

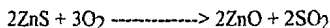
El Zinc es un metal de transición, blanco, cristalino, quebradizo a temperatura ordinaria, pero maleable entre 120-150°C de manera que puede ser laminado entre rodillos calientes manteniendo su flexibilidad al enfriarse. De 200-300°C se vuelve nuevamente quebradizo. Entre los 20-250°C es dúctil y susceptible de alear. Sus propiedades físicas más importantes se citan en la tabla 1 [4],[5].

TABLA (1).

Símbolo	Zn
Número Atómico	30
Peso Atómico	55.38
Punto de ebullición	907°C
Punto de fusión	419.4°C
Densidad (a 20°C)	7.14 g/cm ³
Calor específico (a 20°C)	0.0915 cal/g°C
Calor latente de fusión	24.09 cal/g
Calor latente de evaporación	425.6 cal/g
Coefficiente lineal de expansión térmica (20-250°C)	0.0000397/°C
Conductividad térmica (a 18°C)	0.27 cal/cm ² ·s
Módulo de elasticidad	704,000-1'409,000 kg/cm ²
Tensión superficial (edo. liq.)	758-0.09 (-1-419.5°C din/cm)
Resistividad eléctrica (a 20°C)	5.92 μohmios/cm

1.3 OBTENCION QUÍMICA.

Se emplean como menas el óxido, el sulfuro y el carbonato. La primera operación consiste en obtener el metal en forma de óxido, para lo cual se calienta el carbonato a fin de expulsar el dióxido de carbono, mientras que el mineral sulfurado se concentra primero por flotación y luego se tuesta con el fin de convertir el sulfuro en óxido.



El óxido se reduce entonces con carbón. A la temperatura de la reacción, el zinc no sólo se funde, sino que hierve y destila (llevándose a cabo la reducción). El vapor se condensa directamente en polvo fino (polvo de zinc), que es una mezcla de zinc pulverizado con 10% de óxido.

Si los recipientes en que se condensa el zinc son calentados, el metal se condensa en forma de líquido que se vierte en lingoteras. El zinc así obtenido lleva pequeñas cantidades de plomo, arsénico, hierro y cadmio; técnicamente se conoce con el nombre de "spelter" [4].

También se produce zinc por un método electrolítico. Se lixivia la mena tostada con ácido sulfúrico para convertir el óxido de zinc en sulfato. La disolución resultante se trata con cal y polvo de zinc para eliminar las impurezas; el zinc pone en libertad los metales menos activos como el cobre, el arsénico y el antimonio, y el manganeso se precipita como óxido hidratado.

La disolución purificada se electroliza, depositándose el zinc sobre placas de aluminio que actúan como cátodos. El ácido sulfúrico regenerado en las celdas electrolíticas se puede emplear nuevamente en la lixiviación de la mena tostada. El zinc desprendido de las placas tiene una pureza de 99.5%.

1.4 IMPORTANCIA ECONÓMICA

El zinc es de gran importancia en la economía mexicana, en 1991 fué el segundo producto mineral más importante del país, representando cerca del 14.4% del valor de la producción de ese año.

La producción de zinc mexicano data de 1893, aunque el mineral de zinc debió haber sido producido mucho antes de esta fecha por la asociación íntima que existe con el plomo y la plata en la mayoría de los depósitos metálicos base.

La producción de zinc toma relevancia desde 1906 con la introducción del proceso de flotación. A partir de esta fecha y hasta 1925 la producción osciló entre un intervalo con valor mínimo de 793 ton (1914) y de 51.8 mil ton (1925). La primera ocasión en que la producción superó las 100 mil ton fué en 1926, se superaron las 200 mil ton en 1944 y las 294 mil ton en 1955. De ese tiempo a la fecha, la producción ha fluctuado entre 200 mil y 300 mil ton. [5].

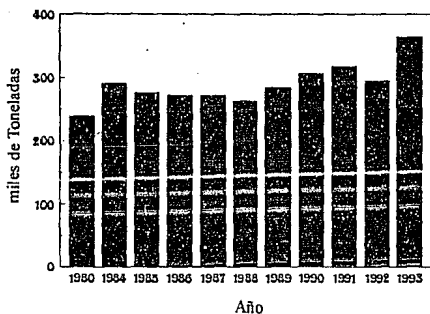
Durante los últimos cinco años la producción promedio ha sido de 283 mil ton. En la tabla 2 se expresan los volúmenes de producción desde 1980, los cuales también se pueden apreciar en la gráfica 1.

TABLA (2)
PRODUCCIÓN NACIONAL DE ZINC

AÑO	PRODUCCIÓN (TON)
1980	238,231
1984	290,236
1985	275,412
1986	271,351
1987	271,480
1988	262,228
1989	284,058
1990	306,656
1991	317,101
1992	294,408
1993	363,697

Fuente: Dirección General de minas SEMIP [6].

Producción Nacional de Zinc



Fuente: Dirección General de Minas SEMIP

Gráfica 1

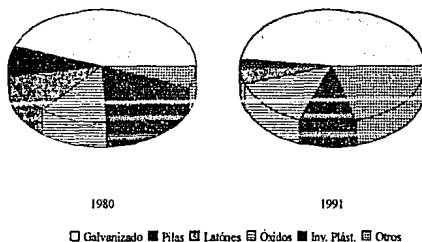
Las variaciones que presenta el mercado del zinc en México se deben principalmente a las necesidades de la industria del galvanizado (ver tabla 3), industria que consume más del 50% de la producción nacional (los productos de esta industria están dirigidos a sectores de la construcción y automotriz) [5].

TABLA (3)
% DE CONSUMO/INDUSTRIA.

	1980	1991
Galvanizado	44.2%	48%
Pilas	8.5%	2.6%
Latones	11.4%	4.5%
Óxidos	11.6%	14.2%
Iny. Plást.	18.2%	9.8%
Otros	6.1%	20.9%

En la gráfica 2 se muestra el consumo de este mineral en la industria nacional.

Consumo de zinc por industria.



Fuente: Dirección General de Minas SEMIP

Gráfica 2.

Después de dejar cubiertas las necesidades de zinc en el país, los excedentes de este mineral son exportados.

Las tablas 4 y 5 que aparecen a continuación, muestran las cantidades y forma de presentación de este metal que son importadas y exportadas, en la gran mayoría de los casos México sirve a varios países como puente para la adquisición de este metal.

TABLA (4)
EXPORTACIÓN EN LOS ÚLTIMOS AÑOS. (TON)^{1/}.

Fracción Arancelaria Forma de Presentación	1990	1991	1992
2608.00 Minerales de zinc y sus concentrados	238,822	225,533	57,745
2620.11 Matas de galvanizado que contengan princ. zinc	438	491	1,159
2620.19 Matas de galvanizado que contienen zinc	90	1,866	1,517
7901.11 Zinc sin alear, con un cont. superior o igual al 99.99% peso	90,327	73,468	36,367
7901.12 Zinc sin alear, con un contenido inferior al 99.99%.	2,964	5,502	4,246
7901.20 Aleaciones de Zinc	60	n. r.	30
7902.00 Desperdicios y desechos de Zinc	304	376	642
7903.10 Polvo de condensación de Zinc	431	276	468
7903.90 los demás	1,291	1,297	542
7904.00 Barras, perfiles y alambre de zinc	739	225	5,788

1/ peso bruto.

n. r. - dato no reportado

Fuente: Secretaría de Comercio y Fomento Industrial [6].

TABLA (5)
 IMPORTACIÓN DE ZINC EN LOS ÚLTIMOS AÑOS. (TON) ^{1/}

Fracción Arancelaria Forma de Presentación	1990	1991	1992
2608.00.01 Minerales de zinc y sus concentrados	39*	60	68*
2620.11.01 Matas de galvanizado que contienen princ. zinc	6.9	n. r.	n. r.
7901.11.01 Zinc sin alear, con un cont. superior o igual al 99.99% peso	94	1,072	129
7901.12.01 Zinc sin alear, con un contenido inferior al 99.99%.	583	207	609
7901.20.01 Aleaciones de Zinc	49	42	2
7902.00.01 Desperdicios y desechos de Zinc	115	19	41
7903.10.01 Polvo de condensación de Zinc	408	409	226
7903.90.99 los demás	32	72	149

^{1/} peso bruto.

n. r. - dato no reportado

* cantidad reportada en kilogramos.

Fuente: Secretaría de Comercio y Fomento Industrial [6].

El consumo aparente de zinc en México a partir de 1980 tiene un promedio de 93.5 mil ton/a. Nuestro país es el mayor exportador de zinc metálico y de concentrados. Bélgica y el Reino Unido constituyen los mejores compradores de zinc nacional en concentrados, cabe mencionar que los Estados Unidos de Norteamérica y Japón son los mayores compradores de zinc metálico en el ámbito internacional.

Como en el caso del plomo y la plata, a nivel mundial, México es uno de los principales productores de zinc, aporta aproximadamente el 4.1% de la producción mundial de mina, siendo clasificado en 1990 como el 7° productor.

TABLA (6)
 PRODUCCIÓN MUNDIAL
 (miles de toneladas métricas).

PAISES PRODUCTORES	1990	1991	1992 e/
Australia	937	1048	1000
Canadá	1176	1148	1290
China	660	650	720
Estados Unidos	543	547	550
México	322	301	289 p/
Perú	577	623	595
U.R.S.S.	750	n. r.	n. r.
Otros Países	2360	2965	2900

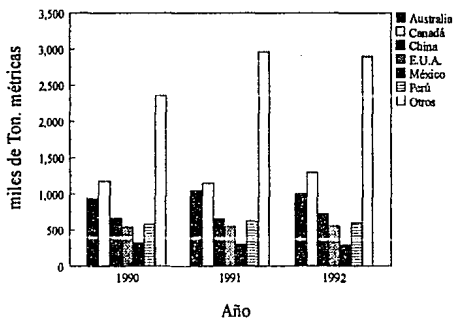
e/ Cifras estimadas.

p/ Cifras preliminares.

Fuente: Dirección General de Minas, SEMIP [6].

En la siguiente gráfica podemos apreciar claramente el lugar que ocupa México de acuerdo con la producción mundial de zinc.

Producción Mundial de Zinc



Fuente: Dirección General de Minas
 SEMIP

Gráfica 3

En el territorio mexicano el potencial del zinc es inmenso, si se considera el elevado consumo "per cápita" de este metal en los países industrializados y sus enormes posibilidades utilitarias en países que se encuentran en pleno desarrollo.

1.5 APLICACIONES

Las aplicaciones del zinc son muy diversas y algunas de ellas se citan en la tabla (7) [5].

TABLA (7)
APLICACIONES MÁS COMUNES.

Alambre para recubrimientos por atomización.
Anodos de sacrificio para protección catódica.
Anodos para electrodeposición.
Anodos para pilas húmedas.
Arandelas.
Cerámica.
Cerillos.
Clavos especiales, ojillos y remaches.
Cosméticos.
Esténciles.
Latones.
Litopón.
Mastiques.
Medicinas.
Molduras, biseles y marcos.
Nódulos para reacciones químicas.
Nutrición animal y vegetal y conservación de madera.
Fundición a presión: Partes de automóviles y aparatos domésticos y electrónicos.
Piezas fundidas en arena y molde permanente.
Pigmentos y pinturas.
Placas de adhesógrafa, láminas para litografía y fotograbación.
Polvos para pinturas y recubrimientos para sheradización.
Papeles de copiado electrostático.
Recipientes para cosméticos.
Galvanización: Recubrimientos sobre acero (lámina, cinta, tubería, alambre, tornillería, etc).
Reflectores para flash fotográfico.
Techos, paneles, perfiles, etc.
Vulcanización de hule natural y sintético.
Zamak para fundición a presión.

En México las principales empresas explotadoras de zinc son IMMSA y Peñoles (Industria Minera México S.A. de C.V. y Metales Mexicanos Peñoles), las cuales comparten el mercado comercial de zinc en el país de acuerdo con los volúmenes que generan. Entre algunas empresas comercializadoras se hallan:

Compañía Real Minera de Asientos y Anexos S.A. de C.V.

Compañía Minera las Cuevas S.A. de C.V.

Comercial Petrominera S.A. de C.V.

Aimcor de México S.A. de C.V.

Promexametales S.A. de C.V.

Metales Águila S.A. de C.V.

Metales Refinados S.A. de C.V. entre otras.

Las formas comerciales de este mineral se citan en la tabla (8) [5].

TABLA (8)

FORMAS COMERCIALES.

- lingotes: puro o aleado con aluminio (zamak) o cobre (latón)
- lámina, cinta, barra, perfiles y alambre.
- piezas moldeadas.
- compuestos químicos (óxido, cloruro, carbonato, etc.)

1.6 ESPECTATIVAS DEL ZINC

En México los depósitos de zinc son en la mayoría de los casos del tipo veta y de remplazamiento, donde los sistemas de veta se alojan en estratos favorables de caliza. El segundo tipo de depósitos tiende a presentar un mayor contenido de zinc en relación a otros metales que los de tipo veta y es también más recomendable su extracción, debido a que los métodos de minado que requiere son de bajo costo, lo que conduce a un incremento de la productividad [2],[3],[7].

Los depósitos que contienen zinc están ampliamente distribuidos a través del país, los principales distritos productores de zinc contienen muchas de las minas y distritos que aparecen en los sectores productores de plomo y plata. La mina Real de Angeles en la Noria de Angeles, Zacatecas, junto con la Unidad Charcas del grupo Industrial Minera México son las minas de zinc más importantes del país; otras minas destacadas son Sombrerete, Zacatecas; la unidad IMMSA en Santa Bárbara, Chihuahua; de estas cuatro minas juntas se obtuvo cerca del 50% de la producción nacional de zinc en 1991.

En la tabla (9) se citan los principales estados productores de zinc y el volumen respectivo de producción por municipio.

TABLA (9)
PRODUCCIÓN MINERA DE ZINC POR MUNICIPIO Y ESTADO (TON).
DURANTE 1993 (ENERO - DICIEMBRE).

ESTADO	MUNICIPIO	1990	1991	1992	1993
Aguascalientes.	Real de Asientos	0.189	0.133	0.044	n. r.
	Tepezala	4.646	2.966	1.865	2.541
Chihuahua.	Aquiles Serdán	14,651	11,498	7,967	17,660
	Ascensión	1	n. r.	20,808	43,046
	Balleza	54	55	n. r.	n.d.
	Cuauhtémoc	n. r.	31	n. r.	n.d.
	Cusirachi	33	5	n. r.	n.d.
	Chihuahua	50	16	n. r.	n.d.
	Guadalupe y Calvo	12	n. r.	n. r.	0.110
	Guadalupe	n. r.	12	n. r.	19.82
	Guazapares	1	1	n. r.	1.65
	Hgo. del Parral	2,029	2,103	899	1,415
	Mahuarichic	4	n. r.	1	0.399
	Moris	n. r.	n. r.	n. r.	0.426
	Namiquipa	74	20	n. r.	n.d.
	Ocampo	37	5	n. r.	0.926
	Saucillo	17,150	17,525	22,559	22,811
	San Fco. del Oro	25,162	10,619	27,372	20,262
Sta. Bárbara	30,680	29,947	19,461	43,031	
Urique		1,412	128	236.894	
Matamoros	109	481	39	452.344	
Durango.	Canelas	n. r.	n. r.	n. r.	1.604
	Cuencamé	9,522	9,169	12,747	12,052
	Durango	21	57	25	n.d.
	Guadalupe Victoria	0.329	0.573	0.275	n.d.
	Guanacevi	195	66	34	186.383
	Indé	476	594	161	0.368
	Mapimi	n. r.	n. r.	n. r.	0.456
	Nombre de Dios	0.125	0.181	n. r.	n. r.
	Otaez	196	30	1	n. r.
	Pánuco de Coronado	84	85	114	106.981
	Rodeo	n. r.	3	45	13.065
	Santiago Papasquiario	5	n. r.	1	0.858

TABLA (9) (continuación).
PRODUCCIÓN MINERA DE ZINC POR MUNICIPIO Y ESTADO (TON).
DURANTE 1993 (ENERO - DICIEMBRE).

ESTADO	MUNICIPIO	1990	1991	1992	1993
Durango.	San Dimas	1	1	1	0.129
	San Juan del Río	159	159	36	75.892
	Topia	821	931	576	1,007
Guerrero.	Taxco de Alarcón	18,063	16,276	14,830	15,077
Guanajuato.	Guanajuato	100	62	43	94.224
Hidalgo.	Jacala	n. r.	n. r.	n. r.	0.060
	Nicolás Flores	2	1	1	0.160
	Pachuca de Soto	34	29	8	3.141
	Zimapán	13,061	12,357	15,420	19,426
México.	Zacualpan	412	3	160	471.408
Michoacán.	Coalcoman	10,914	17,108	18,206	20,808
	Hualcanala	n. r.	n. r.	n. r.	0.037
	Carácuaro	4	6	12	28.839
	Talpujahua	1	0.501	n. r.	0.008
Morelos.	Tlalquitenango	0.846	n. r.	n. r.	n. r.

Fuente: Dirección General de Minas, SEMIP [6].

Actualmente sólo existen dos plantas en México que procesan concentrados de zinc para producir zinc metálico primario; la refinería electrolítica del complejo metalúrgico de Industrias Peñoles en Torreón, Coahuila y la refinería electrolítica de IMMSA en San Luis Potosí. La refinería de Torreón tiene una capacidad de 105 mil ton de zinc metálico por año, mientras que la refinería de San Luis Potosí tiene una capacidad de 113 mil ton anuales. Ambas refinerías recuperan cadmio, metales preciosos, dióxido de azufre (SO₂ para producción de ácido sulfúrico) y otros subproductos.

En la tabla (10) se detallan brevemente las empresas en operación en los principales distritos productores de zinc.

TABLA (10)
PRINCIPALES DISTRITOS PRODUCTORES DE ZINC.
MUNICIPIO Y ESTADO PRINCIPALES EMPRESAS EN OPERACIÓN.

Santa Bárbara, Chih.	Min. Met. del Norte S. A. (IMMSA)
Charcas, S.L.P.	IMMSA Unidad Charcas.
Sombrerete, Zac.	IMMSA Unidad San Martín; Min. Mex. Sombrerete S. A.
Noria de Angeles, Zac.	Min. Real de Angeles S. A.
Saucillo, Chih.	Cía. Fresnillo S. A.; U. Naica.
San F. del Oro, Chih.	Empresas Frisco S. A.
Taxco de Alarcón, Gro.	IMMSA Unidad Taxco
Coalcoman, Chih.	Cía. Min. Capela S. A. (Peñoles)
Zimápán, Hgo.	Cía. Fresnillo S. A.; U. El Monte; Pequeños mineros
Aquiles Serdán, Chih.	IMMSA Unidad Santa Eulalia
Cuencamé, Dgo.	Min. Met. del Norte S. A.; IMMSA Unidad Velardeña
Talpa de Allende, Jal.	Zimápán S. A.; U. Cuale (Peñoles);
Mazapil, Zac.	Mineral Taylahua S. A.
Fresnillo, Zac.	Cía. Fresnillo S. A.
H. del Parral, Chih.	Zinc del Norte S.A. (IMMSA)

Fuente: Informe INEGI [8].

Las reservas de zinc son adecuadas para asegurar los niveles actuales de producción en el corto plazo; sin embargo, como en el caso del plomo, se requiere incrementar las reservas de las minas actuales en operación o bien realizar nuevos descubrimientos que permitan remplazar a las minas encontradas durante el periodo colonial.

2. FLOTACIÓN.

El método se basa en hacer flotar determinados constituyentes de un mineral; a partir de este sencillo concepto se ha desarrollado una técnica refinada de gran versatilidad en sus operaciones y de gran sensibilidad para la separación. La selectividad se consigue empleando varios tipos de reactivos químicos. Los más importantes, denominados colectores, son sustancias tensoactivas que hacen al mineral hidrofóbico (determinan la formación de un ángulo finito). Se pueden añadir activantes para incrementar la actividad de los colectores, y para inhibir la flotación de minerales indeseables se añaden depresores. Finalmente, los formadores de espuma se añaden para formar una espuma transitoria que facilita el transporte del

mineral flotante sobre el borde de la celda. Mediante control adecuado de estos reactivos y del pH, se pueden llevar a cabo una serie de separaciones sucesivas en forma económica con minerales complejos y de leyes mucho más bajas. Cada fase depende de las pequeñas diferencias entre las propiedades químicas de las superficies de las especies minerales presentes en forma de gránulos pequeños [9].

La flotación es un proceso de separación de minerales finamente molidos en su medio natural de asociación. Este es un proceso basado en la adhesión de aire a algunas partículas de una pulpa (mineral suspendido en agua) y la adhesión simultánea de otras partículas al agua. La adhesión entre las burbujas de aire y las partículas pequeñas se efectúa de modo tal que la gravedad específica de las asociaciones mineral-aire, sea menor que aquellas con la pulpa de modo que suban a través de ella hacia la espuma.

El punto principal de la flotación es la existencia de una tendencia selectiva por algunas partículas a adherirse a burbujas de aire y de otras por adherirse al agua.

Existen ciertos hechos que deben ser tomados en cuenta [10]:

1.- La mayoría de los minerales protegidos adecuadamente de la contaminación se adhieren al agua, no al aire.

2.- Los minerales, particularmente la mayoría de los sulfuros, pueden ser obligados a adherirse al aire mediante el uso de un agente adecuado en la pulpa.

3.- Quizá todos los minerales puedan hacerse adherentes al aire por el uso adecuado de agentes, pero ésto no puede ser efectuado cuando existen otros minerales presentes retenidos en el agua.

4.- Los cambios en las características de la superficie de los minerales debidos a la oxidación y otros procesos afectan de manera considerable la facilidad con que pueden hacerse adherentes al aire.

La adhesión preferentemente al aire que al agua, es una propiedad peculiar de los compuestos que tienen cadenas hidrocarbonadas. Las excepciones a esta regla se presentan cuando existen cantidades muy pequeñas de sustancias orgánicas en el medio o a las asociaciones naturales.

El fenómeno se fundamenta en la afinidad de superficies, adecuadamente preparadas, por burbujas de aire. Para llevar a cabo la separación se necesita formar una espuma, lo cual se logra con la introducción de aire en una pulpa de mineral finamente dividido a fin de obtener una interfase extensa para el transporte de los gránulos hidrofóbicos en medio acuoso, que puede además contener un agente espumante. Durante este proceso los minerales con una afinidad específica por las burbujas de aire se elevan hacia la superficie formando la espuma, quedando separados de este modo los minerales del medio, los cuales quedan mojados en el fondo.

La idea de emplear sustancias para tornar hidrofóbicas las partículas y la inyección de una corriente de aire en la celda aparecen por vez primera en una patente británica concedida a H. L. Sulman, H. F. Picard y J. Ballot en 1905 [16].

La flotación usualmente se emplea para separar un sólido de otro y el proceso tiene la cualidad de efectuar una selección de tamaño de partícula debido a que las partículas más finas son fácilmente floculadas y separadas.

Durante la preparación, el material que se someterá al proceso debe ser molido para liberar el mineral que nos interesa separar, el cual usualmente se encuentra contenido dentro de trozos más grandes de material que generalmente no tiene valor comercial. El material comúnmente es reducido a partículas de malla 50, ya que de este tamaño pueden ser levantadas fácilmente por burbujas de aire.

Este proceso es el medio más comúnmente usado para concentrar cobre, molibdeno, zinc, potasio, fósforo y otros; ofrece una ventaja de carácter económico ya que es una operación relativamente eficiente con un costo sustancialmente más bajo que otros procesos.

La flotación también puede tener aplicaciones de naturaleza muy variada, tales como: la separación de tinta de la pulpa del papel (reciclado), separación de aceites de desperdicios industriales y bacterias, iones (metálicos, no metálicos, inorgánicos y orgánicos), partículas coloidales y proteínas del agua; aunque la aplicación más estudiada y empleada es como medio de separación de minerales.

2.1 FUNDAMENTOS DE LA FLOTACIÓN.

Los sulfuros de cobre, níquel, plomo y zinc son la clase de minerales que se separan por flotación. Estos metales y los metales nativos, son separados usualmente por flotación con un colector de cadena hidrocarbonada corta (C₂-C₅) de tipo sulfidrido.

La separación de especies minerales por medio de la flotación depende de la facilidad relativa del mojado de sus superficies. Típicamente, la energía libre de superficie es disminuida por la adsorción de agentes activos de superficie heteropolar. La capa hidrofóbica actúa entonces como un puente de modo que la partícula puede ser atacada por una burbuja de aire.

El fenómeno de flotación ha sido entendido debido a las contribuciones de los principios básicos de la química de superficies [9], donde muchos de los fenómenos fisicoquímicos de superficie pueden ser relacionados directamente con la flotación. Así, el ángulo de contacto es usado como una herramienta de investigación y las propiedades electrocinéticas de superficie y la densidad de adsorción de ciertos iones se necesitan conocer para correlacionarlos con la respuesta de flotación.

Ángulo de contacto: Cuando una burbuja de aire entra en contacto con una superficie limpia de un mineral, usualmente no se adhiere a su superficie; sin embargo, si se añade un agente adecuado, el mineral adquiere una capa hidrofóbica y es entonces cuando la burbuja de aire puede ser atraída fácilmente (Fig 2).

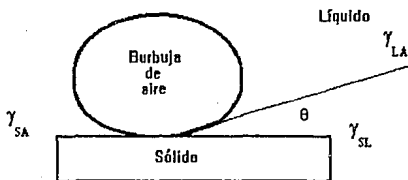


Fig. 2 Burbuja de aire sobre la superficie del mineral.

Este fenómeno puede ser representado por la ecuación de Young [17]:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta$$

donde γ_{SA} , γ_{SL} , γ_{LA} son las tensiones interfaciales de las interfases sólido-aire, sólido-líquido y líquido-sólido.

La ecuación anterior puede ser combinada con la ecuación de Dupré para el trabajo de adhesión en la interfase sólido-aire:

$$W_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} - \gamma_{SA}$$

para dar: $W_{SA} = \gamma_{LA} (1 - \cos \theta)$

Considerando que γ_{LA} permanece constante para las concentraciones de surfactante, usualmente empleadas para la flotación, el ángulo de contacto es una buena medida del trabajo de crear la interfase sólido-aire.

En la flotación deben considerarse tres fases [9]: gas, líquido y sólido.

Fase Gaseosa: El gas empleado universalmente para llevar a cabo la flotación es el aire; el oxígeno tiene un papel muy especial en la flotación de minerales sulfurados. El análisis teórico indica que el equilibrio de la densidad de adsorción del colector en la interfase sólido-gas, excede su densidad en la interfase sólido-líquido.

Fase Líquida: El líquido usado para la flotación es el agua. En esta fase se agregan varios reactivos para poder conservar un control selectivo de la capacidad de mojado de la superficie de los minerales y para lograr la flotación deseada. Existen tres clases de reactivos que pueden ser agregados en este medio: colectores, modificadores y espumantes.

Colectores: Estas sustancias tienen la función de modificar las propiedades de superficie del mineral, haciéndole más susceptible de atraerse con el aire. Los colectores más frecuentemente usados del tipo sulfidrilo son xantatos, ditiofosfato, monotiocarbamato, dixantógeno y entre los colectores de tipo electrolitos coloidales más empleados se encuentran ácidos grasos (con sus respectivos jabones), alquil o aril sulfonatos, alquilsulfato y sales primarias, secundarias y cuaternarias de aminas. Para la flotación de minerales sulfurados se usan colectores del tipo sulfidrilo (con cadena de 2 a 5 carbonos) y sólo se requiere una cantidad pequeña de ellos (0.01-0.1 kg/T). Para la flotación de minerales no sulfurados se usan comúnmente electrolitos coloidales solubles, excepto en unos cuantos casos donde se emplean ácidos grasos no ionizados; en este tipo de colectores el intervalo de longitud de la cadena va de 12 a 18 y se requiere mayor cantidad de colector que para los minerales sulfurados (0.1-1 kg/T).

Espumantes: son empleados para proporcionar una espuma de flotación estable, son lo suficientemente fuertes para facilitar la separación de mineral pero no tanto como para no ser fácilmente eliminados en tratamientos posteriores. Los agentes más comunes son los alcoholes de cadena corta ramificada. El espumante también provee una zona donde las partículas de mineral que no han flotado puedan ser separadas del concentrado de flotación.

Modificadores: Estos reactivos son clasificados como agentes reguladores de pH, activadores, depresores, dispersantes y floculantes. Su función es efectuar cambios en la solución o en las superficies de los minerales que faciliten la flotación de la especie de interés.

Fase Sólida: Esta fase puede ser catalogada en 5 grupos: sulfuros, ligeramente solubles, óxidos insolubles, sales solubles y sólidos "naturalmente flotables". Debido a que cada mineral posee una diferente manera de ser flotado, la clasificación anterior proporciona una manera conveniente de asegurar el potencial de flotación de cualquier mineral.

La facilidad de flotación se encuentra relacionada con la energía de superficie; así mientras que los minerales que flotan de manera natural poseen bajas energías de superficie, los minerales con mayor dificultad para flotar tienen altas energías de superficie. Respecto a lo anterior los minerales sulfurados ocupan una posición desfavorable debido a su alta energía superficial; sin embargo, en la práctica son fácilmente oxidados en solución acuosa, estado en el cual presentan menor energía superficial.

2.2 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LA FLOTACIÓN.

Este factor es importante en la determinación de la probabilidad de adhesión de la partícula y con la probabilidad de atracción estable con las burbujas.

La probabilidad de que se lleve a cabo la flotación (Φ_f) es determinada por el producto de dos probabilidades: la probabilidad de colisión partícula-burbuja (Φ_{pb}) y la probabilidad de adhesión estable (Φ_a). Entonces:

$$\Phi_f = \Phi_{pb} + \Phi_a$$

La probabilidad de colisión partícula-burbuja es proporcional a la masa y tamaño de partícula. Los cambios en la probabilidad de colisión partícula-burbuja y adhesión estable se encuentran en relación con el tamaño de grano del mineral.

La figura 3 muestra que la probabilidad de colisión es proporcional a las dimensiones de la partícula. La probabilidad se reduce cuando la partícula es más grande debido al aumento de las fuerzas de repulsión entre las partículas.

Cuando se usan mayores cantidades de colector con el propósito de aumentar la repelencia, habrá un incremento en la probabilidad de que la atracción ocurra. Como consecuencia, la probabilidad de flotar partículas pequeñas depende de la probabilidad de colisión, y para las partículas grandes el factor determinante es la probabilidad de atracción estable con la burbuja.

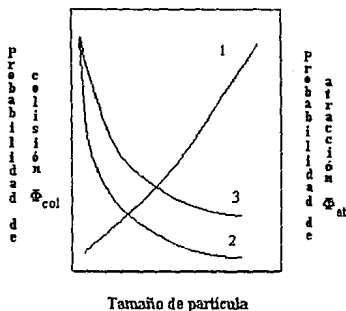


Fig. 3 Cambios en la probabilidad de colisión partícula-burbuja y adhesión estable, en relación al tamaño de grano del mineral.

- 1 - Probabilidad de colisión.
- 2 - Probabilidad de atracción con relativamente poco colector.
- 3 - Probabilidad de atracción con relativamente más colector

Existen mejores condiciones para pasar partículas pequeñas a la espuma de flotación en una espuma relativamente densa, donde la probabilidad de colisión es incrementada. Por otro lado, las partículas grandes son flotadas más fácilmente en una pulpa diluida, donde hay menor tendencia de las partículas a encadenarse unas con otras.

Otro factor importante es la relación entre el tamaño de las burbujas y las partículas del mineral, las cuales se atraen por sí solas unas a otras; en la mayoría de los casos, las partículas grandes atraen a burbujas grandes y las partículas pequeñas a burbujas pequeñas.

El efecto de la dimensión de las partículas sobre la probabilidad de atracción proporciona una explicación para la excelente flotabilidad de partículas de tamaño promedio. Aquí las probabilidades son relativamente altas, y el producto de la probabilidad de colisión y adhesión es bastante grande; sin embargo, uno de los cofactores es extremadamente pequeño cuando las partículas flotadas son demasiado grandes o pequeñas lo cual da un producto de probabilidades pequeño, mostrando resultados de flotación pobres.

2.3 FLOTACIÓN, DEPRESIÓN Y ACTIVACIÓN DE LA BLENDA.

Los minerales sulfurados de zinc aparecen en la naturaleza principalmente de dos formas, como esfalerita y wurzita (ZnS) y como marmatita [$ZnS \cdot (FeS)_x$], ambos invariablemente aparecen en asociación con otros minerales sulfurados. En la mayoría de los depósitos comercialmente importantes, se encuentran asociados con cobre y plomo. La tecnología de flotación de los sulfuros de zinc se encuentra compenetrada con los problemas de separación de los sulfuros de plomo, cobre y hierro.

Tanto en la esfalerita como en la wurzita, el ion zinc está tetraédricamente coordinado a cuatro sulfuros. En ambos el remplazo del zinc por otros cationes, Mn (II), Cd (II), Fe (II) y Cu (II) es común [20]. Casi todo el sulfuro de zinc natural contiene hierro isomórfico. A temperatura ambiente las máximas concentraciones posibles son 26 y 8% mol respectivamente. La esfalerita que contiene una concentración relativamente más alta de hierro es llamada marmatita. Quienes han estudiado las propiedades de flotación de los sulfuros de zinc no han hecho diferencia entre la esfalerita y la wurzita. La esfalerita es un conductor de tipo n, cuya "banda de brecha" es considerablemente más grande que la de otros sulfuros metálicos comunes, su conductividad a temperatura ambiente y luz del día es así mismo menor. También es de esperar que las propiedades electrocatalíticas del material sean pobres y que su comportamiento químico sea más susceptible que el de otros sulfuros a los efectos de la radiación, defectos en la red e impurezas (lo anterior se encuentra soportado en investigaciones recientes [17], [21]). La sensibilidad del comportamiento de los sulfuros de zinc a los cambios menores en su composición y propiedades puede ser explicada porque muchos de los hallazgos en el comportamiento de flotación y la química de los sulfuros de zinc son contradictorios [10], [22]. Así mismo, el comportamiento que se manifiesta durante las pruebas de un sólo mineral sulfurado de zinc, pueden diferir de las obtenidas en situaciones prácticas donde el mineral está asociado invariablemente con otros minerales sulfurados [12].

El comportamiento de flotación de los sulfuros de zinc tiene dos características importantes. Primero, responden pobremente a colectores tipo "tiol"; por ejemplo no flotan del todo con los homólogos inferiores de xantato y lo hacen débilmente con los homólogos superiores. Segundo, pueden activarse para su flotación con "tioles" si han sido tratados con soluciones de cobre y otras sales de metales pesados. Estas características proporcionan las bases para la selectividad de los procesos de flotación de sulfuros de zinc.

En principio, los sulfuros de cobre y plomo pueden ser flotados de la esfalerita y marmatita tanto bajo condiciones alta como medianamente alcalinas [28]. Después de activar con sulfato de cobre, el sulfuro de zinc puede ser flotado; también bajo condiciones medianamente alcalinas y puede ser separado de pirita y pirrotita.

2.4 REGULADORES.

Estas sustancias pueden ser identificadas como agentes usados en la flotación para controlar la acción del colector sobre los minerales, con objeto de reducir o intensificar su efecto de repelencia sobre la superficie del mineral. Estas sustancias hacen que la acción del colector sea más selectiva respecto a ciertos minerales, de esta manera asegura entre ellos la separación precisa durante la flotación. Entre las sustancias que se emplean como reguladores se encuentran sales, ácidos, álcalis, electrolitos, compuestos no disociables, sustancias orgánicas e inorgánicas, con diferentes estructuras y propiedades. La función de un regulador involucra la reacción con el mineral, el colector y los iones presentes en la pulpa; en la mayoría de los casos esta reacción es de naturaleza química. El regulador por sí solo debe ser selectivo, para incrementar la selectividad del colector. La acción del regulador en la flotación es extremadamente variada:

- 1.- Pueden actuar directamente sobre la superficie del mineral y cambiar su composición química; bajo estas circunstancias la reacción colector mineral se intensifica.
- 2.- Pueden desplazar un colector de la superficie del mineral evitando la flotación.
- 3.- Pueden cambiar la flotabilidad de un mineral, independientemente del efecto sobre su reacción con el colector. Debido a la heterogeneidad de la superficie, algunas partes de ella pueden ser cubiertas por el colector, mientras que otras partes libres de colector pueden adsorber iones o moléculas del regulador, con el objeto de intensificar el efecto de repelencia al agua del colector y facilitar la flotación.
- 4.- Algunos son capaces de producir cambios marcados en la alcalinidad del medio en el cual los colectores reaccionan con los minerales afectando de este modo la flotación de los últimos.

Los términos "activante" y "depresor" y sus correspondientes términos "activación" y "depresión" son usados con referencia a los reguladores. Los activantes son sustancias que facilitan la atracción entre el colector y el mineral o incrementan la cantidad de colector que puede ser atraída, o reducen la hidratación en la superficie del mineral. Los reactivos que provocan el efecto contrario son los depresores. El mismo regulador puede ser un activante respecto a un mineral y depresor respecto a otro (por ejemplo el sulfuro de sodio actúa como activante para minerales oxidados no ferrosos y como depresor para minerales sulfurados); o bien puede ser tanto activante como depresor del mismo mineral dependiendo de las condiciones bajo las cuales se usa (por ejemplo el sulfuro de sodio activa los minerales oxidados no ferrosos a bajas concentraciones y actúa como depresor cuando su concentración en la pulpa se incrementa por encima de cierto valor). Por lo anterior los términos activante o depresor, implican el efecto del regulador bajo ciertas circunstancias.

Entre los activantes tenemos [10]:

- a) Sales solubles de metales no ferrosos pesados [21], las cuales activan la esfalerita, pirita, cuarzo y cierta clase de minerales no sulfurados.
- b) Sulfuro de sodio y otros sulfuros solubles en agua, los cuales son usados para la activación de minerales de metales oxidados no ferrosos (cerusita y malaquita).
- c) Oxígeno, usado principalmente en su forma atmosférica, que activa la flotación de sulfuros y minerales no sulfurados.

Entre los depresores se encuentran [10]:

- a) Sulfuro de sodio y otros sulfuros solubles en agua, los cuales son usados para provocar la depresión en minerales sulfurados.
- b) Cianuros, los cuales son usados para la flotación selectiva de minerales sulfurados, y principalmente para la depresión de la esfalerita, minerales de cobre y pirita [20].
- c) Sulfitos, hiposulfitos y ciertos sulfatos, los cuales son usados para la flotación selectiva de minerales sulfurados, y principalmente para la depresión de la esfalerita.
- d) Sales de cromo, que son usadas como depresores de plomo.

e) Silicato de sodio, que normalmente es usado para la depresión de cuarzo y otras gangas típicas de minerales y también para la separación selectiva de ciertos minerales no sulfurados.

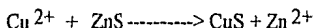
f) Reguladores orgánicos no ionizantes, que son usados como depresores para minerales no sulfurados.

g) La cal es un depresor específico para la pirita.

2.5 ACTIVACIÓN.

Los activantes usualmente son electrolitos, fácilmente solubles en agua. Su acción conduce a cambios en la composición de la superficie del mineral, debido a la formación de un compuesto superficial o al paso de iones reguladores (usualmente cationes) hacia la red cristalina del mineral. Los cambios superficiales producidos en el mineral por el activante pueden reducir la hidratación de la superficie, incrementando la cantidad de colector atraída a la superficie y mejorando la flotación del mineral. La introducción de activantes en la red usualmente se lleva a cabo como resultado de una adsorción de intercambio entre el activante y los iones del mineral.

En el caso de la activación de un mineral sulfurado como la esfalerita, se puede flotar con colectores tipo sulfidrilos (como los xantatos), pero para obtener resultados satisfactorios es necesario usar xantatos con grupos no polares comparativamente largos y grandes cantidades de reactivo. Las sales de metales pesados (cobre, plata, plomo, etc.) solubles en agua activan fácilmente la esfalerita. Por ejemplo la acción de una sal soluble de cobre conduce a la formación de sulfuro de cobre. Bajo estas circunstancias los iones de cobre reemplazan a los iones de zinc en la capa superficial del mineral [30]:



Una alta proporción del xantato se adsorbe sobre la esfalerita no activada, y que no está ligada firmemente al mineral, después de la activación el xantato reaccionará más fácilmente con los cationes de cobre que con los cationes de zinc que han sido reemplazados. El compuesto de cobre y xantato formado es más resistente a la disolución por el agua que el compuesto que se forma con el zinc; por lo tanto el xantato se ligará más fácilmente al mineral en un medio acuoso.

Se ha establecido que la velocidad de activación de la esfalerita por el cobre se incrementa conforme se aumenta la temperatura de la pulpa, y aún bajo condiciones normales, esta velocidad es considerable. La facilidad con la que el cobre entra en la red cristalina del zinc se debe a que los radios iónicos del cobre y del zinc son similares, y también porque el azufre tiene una afinidad por el cobre mayor que por el zinc (el pks del sulfuro de cobre es mayor que el del sulfuro de zinc). Cuando las condiciones para la activación de la esfalerita por iones de cobre o plata son favorables, se puede formar una película de cobre o plata debido al hecho de que los iones de plata y cobre pueden difundirse dentro del cuerpo de la red del mineral.

2.6 DEPRESIÓN.

La mayoría de los depresores son electrolitos inorgánicos, los cuales son empleados para incrementar la selectividad en el proceso de flotación y su acción es extremadamente compleja y variada. Por lo tanto, es imposible clasificar todos los tipos de depresión mineral, siendo preferible dar una descripción general de los casos principales. Como en el caso de la activación, los cambios en la composición de una capa superficial de mineral y su estado general se producen en el proceso de depresión, la reacción con el mineral puede ser la misma, en principio para los dos procesos: formación de un compuesto superficial en la cual los iones del regulador participen (paso de los iones del regulador hacia la red cristalina del mineral debido al intercambio de iones entre el mineral y el reactivo), posiblemente acompañado por la formación de una película; la adsorción de los iones en la parte externa de la doble capa eléctrica del mineral, acompañada por cambios en la carga superficial, etc. Sin embargo, los objetivos del depresor son opuestos a los del activador, de modo que el total de los cambios químicos producidos en la capa superficial tiene el efecto opuesto: se producen condiciones que impiden la atracción del colector al mineral; la hidratación de la superficie del mineral es incrementada; los iones del colector son alejados de la superficie del mineral por los iones reguladores. En algunos casos, la acción del depresor se extiende hasta áreas del mineral que se hallaban ocupadas por el colector; en otros casos esta acción es confinada principalmente a zonas libres de colector donde el efecto es hidratar esas áreas de alguna manera. Algunas veces la acción del depresor conduce a la formación de un compuesto superficial o una capa que evita el contacto directo entre el colector y el mineral; otras veces se produce el efecto contrario (la superficie previamente formada por un activador se rompe - destrucción de la capa del colector).

Una forma importante de depresión ocurre cuando la presencia del depresor en la pulpa no permite la atracción entre el colector y el mineral, porque en la presencia del depresor el compuesto mineral-colector se torna inestable.

3 POTENCIAL ELECTROKINÉTICO Y DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

3.1 DOBLE CAPA ELÉCTRICA

La reacción entre el agua y un mineral, particularmente el mojado de este último y la formación de una capa hidratada sobre su superficie puede conducir a la disolución del mineral. Debido a que el mineral contiene varios compuestos, una cierta cantidad de moléculas e iones de ellos se encuentran presentes en la fase líquida de una pulpa de flotación, los iones que han pasado a la solución pueden ser complejos y de composición variable. La reacción directa de las moléculas de agua sobre los minerales en la pulpa pueden romper su red cristalina produciendo iones separados hidratados, los cuales forman una solución iónica o molecular dispersa.

Los iones que pasan a la solución afectan fuertemente el proceso de flotación y pueden reaccionar con las superficies de las partículas minerales y/o con los reactivos de flotación que se alimentan a la pulpa.

Estos iones algunas veces son llamados "iones inevitables", debido a que siempre se presentan en cantidades variables y su concentración es mayor que la de los reactivos introducidos para la flotación.

Cuando un mineral se disuelve en agua su energía de red cristalina es absorbida por la solución, al mismo tiempo que la energía de hidratación se produce. La diferencia entre la energía absorbida y la energía despedida es el calor de disolución del mineral en agua.

Los minerales se disuelven en agua cuando la energía de hidratación H es mayor que la energía de red cristalina I . La energía de hidratación de un ion se incrementa al aumentar la valencia de los iones y al disminuir el radio iónico; bajo estas condiciones la energía de red cristalina también se incrementa; sin embargo, la energía de hidratación se incrementa más lentamente conforme la valencia del ion se incrementa que la energía de red cristalina. Por lo tanto, el incremento en la valencia es acompañado por una gran reducción en la solubilidad. En consecuencia, los sulfuros y óxidos de metales bivalentes son relativamente insolubles en agua, mucho menos solubles que los correspondientes compuestos metálicos monovalentes. Con el mismo catión, la solubilidad de un compuesto es inversamente proporcional al radio aniónico.

La reacción química entre minerales sulfurados y el oxígeno disuelto en agua es muy importante. El efecto del oxígeno sobre la facilidad de mojado se refleja directamente sobre la mayor facilidad de flotar de estos minerales que los óxidos. La acción del oxígeno sobre estos minerales conduce a su oxidación, seguida por una transformación en sulfatos, después de pasar por etapas intermedias, formándose sulfatos de plomo y zinc cuando la galena y la esfalerita se oxidan. Las partículas y productos de la descomposición de minerales que han pasado a la solución, reaccionan particularmente más fuerte con el oxígeno.

Un resultado extremadamente importante de la oxidación de minerales sulfurados es el cambio que se produce en la composición de su superficie. Un factor igualmente importante es que los sulfatos formados de esta manera son mucho más solubles que sus sulfuros correspondientes y como resultado, la reacción del oxígeno sobre los sulfuros ocasiona que la pulpa llegue a ser más rica en sulfato e iones metálicos, los cuales reaccionarán con la superficie del mineral y los reactivos de flotación.

TABLA 11
SOLUBILIDAD DE MINERALES SULFURADOS
Y SUS CORRESPONDIENTES SULFATOS.

	SOLUBILIDAD DEL SULFURO (moles/litro)	SOLUBILIDAD DEL SULFATO sal anhidra (moles/litro)
Pirrotita (FeSn+1)	53.60 E-6	1.03 (a 0°C)
Pirita (FeS ₂)	48.89 E-6	3.3 (a 18°C)
Esfalerita (ZnS)	6.55 E-6	3.3 (a 18°C)
Calcocita (Cu ₂ S)	3.10 E-6	1.08 (a 20°C)
Galena (PbS)	1.21 E-6	1.3 E-4 (a 18°C)
Argentita (Ag ₂ S)	5.52 E-7 (a 18°C)	2.5 E-2 (a 17°C)

La presencia del dióxido de carbono disuelto en agua, también afecta la composición de la superficie de los minerales individuales y la composición iónica de la pulpa (se pueden formar los carbonatos correspondientes a partir de los sulfatos).

La aparición en la pulpa de nuevos compuestos formados por sulfuros reaccionando con oxígeno reduce su valor de pH.

El agua usada para flotación en la industria es a menudo muy dura, la dureza va de 300 a 400 mg/L de óxido de calcio; además de sodio, potasio, iones de cloro, silicato, sulfato, magnesio y calcio. Además el pasar la pulpa por los equipos arrastra componentes metálicos de ellos, lo cual en conjunto representa condiciones favorables para la oxidación que no deben ser ignoradas.

La reacción entre agua y los iones presentes en ella, puede causar cambios en la composición y el estado eléctrico de la superficie mineral.

Una característica importante de esta reacción es la formación de una doble capa eléctrica en la interfase mineral-agua la cual es una idealización de la distribución espacial de cargas libres (electrones o iones) en la vecindad de una superficie [41]. El término doble capa electroquímica, doble capa eléctrica o simplemente doble capa se usa para describir el arreglo de cargas eléctricas y dipolos orientados que constituyen la región interfacial en el límite de un electrolito. En esta región existe una carga positiva y otra carga negativa, lo que hace que el sistema en general sea eléctricamente neutro. Las dobles capas pueden extenderse desde el interior de una o ambas fases del sistema, como por ejemplo en la interfase aceite/agua. La doble capa es consecuencia del encuentro de dos fases en un límite. Una diferencia de potencial se genera a través de la unión entre dos fases. Si los materiales contienen cargas móviles libres, la diferencia de potencial se produce por la electrificación de los dos lados del límite. Aún cuando el material no contenga cargas libres si contiene dipolos permanentes o moléculas cuyos dipolos pueden ser inducidos, por lo que se puede generar una diferencia de potencial en el límite por la orientación neta de sus dipolos.

Existen algunas teorías propuestas para la explicación de cargas contrarias en la solución que rodea a una superficie plana con carga, una de las primeras se debe a Helmholtz (1879), quien supuso que todos los iones contrarios se hallaban alineados en forma paralela a la superficie cargada y a una distancia de aproximadamente un diámetro molecular. De acuerdo con este modelo, el potencial eléctrico debe disminuir rápidamente hasta cero a una distancia muy corta de la superficie cargada eléctricamente. Este modelo permitió a Helmholtz tratar matemáticamente la doble capa como un condensador de placas paralelas; sin embargo, este modelo no se sostuvo por mucho tiempo porque no tomó en cuenta que la agitación térmica tiende a difundir algunos de los iones contrarios a través de la solución.

Otra de las teorías de la doble capa eléctrica es la de Gouy (1910-1917)-Chapman (1913) donde se considera una distribución difusa de los iones contrarios, con la concentración de estos iones (y el potencial) disminuyendo rápidamente al principio con la distancia. Este modelo, útil para superficies planas con baja densidad de carga o para distancias no muy cercanas a la superficie, no es adecuado para superficies con densidad de carga alta, especialmente a distancias cortas de la superficie, porque desprecia los diámetros iónicos de las cargas en solución y las trata como puntuales.

La teoría y modelo de Gouy Chapman fué modificada por Stern (1924), quien dividió el lado de la solución de la doble capa en dos partes:

1) una capa de iones contrarios enlazados fuertemente, adsorbidos sobre sitios fijos muy cerca de la superficie cargada mediante un mecanismo que corresponde al tipo de adsorción de Langmuir (para corregir el defecto fundamental del modelo de Gouy-Chapman).

y 2) una capa difusa de iones contrarios similar al modelo de Gouy-Chapman.

De acuerdo al modelo de Stern, el potencial eléctrico disminuye rápidamente en la porción fija (capa de Stern) de la doble capa, los iones contrarios en la capa de Stern pueden en ciertos casos, cambiar el signo del potencial que se genera por la carga de superficie.

Doble capas similares pueden también existir alrededor de micelas de coloides asociados o alrededor de muchas moléculas de polielectrolitos. Los conceptos recientes de dobles capas eléctricas se basan en un modelo donde una 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 signos a la carga fija y generalmente un déficit de iones iguales del mismo signo que la carga fija. Se dice que los iones contrarios se localizan en la capa de Stern, y forman con la capa fija un capacitor molecular. Los iones alejados de la superficie forman la capa difusa o de Gouy.

Las reacciones entre las moléculas de agua y varios iones minerales superficiales no son uniformes en energía. Como resultado de ello, algunos iones minerales pasan a la solución en mayores cantidades que otros y la neutralidad eléctrica de la superficie queda dispereja. Bajo estas condiciones la superficie adquiere una carga opuesta en signo a los iones, los cuales han pasado principalmente a la solución.

La carga puede incrementarse en la superficie del mineral y formar una doble capa eléctrica cuando la superficie del mineral adsorbe la mayoría de iones de un signo de la solución.

El incremento en la carga eléctrica de la superficie, impide el paso de iones del signo opuesto de la red cristalina del mineral hacia la solución.

Finalmente, se establecerá un estado de equilibrio entre la solución y la superficie del sólido, la cual estará rodeada por una doble capa eléctrica (fig.4).

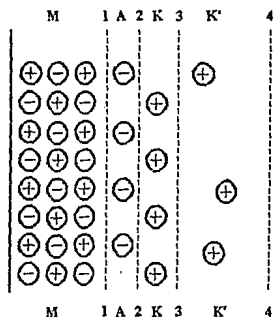


Fig. 4 Estructura de la doble capa eléctrica de iones.

- M-M Parte de la red cristalina del mineral.
- 1-1 Límite entre las capas alterada y no alterada.
- A-A Capa interna de la segunda capa.
- 2-2 Frontera física entre el mineral y la solución acuosa.
- K-K Capa externa de la doble capa (arreglo regular).
- 3-3 Frontera entre la parte ordenada de la capa externa y la parte difusa.
- K'-K' Parte irregular de la capa externa de la doble capa.
- 4-4 Límite entre la solución y la capa externa de la doble capa.

Si suponemos que principalmente pasan cationes desde la capa exterior de la red cristalina del mineral a la solución; la superficie entre 1-1 y 2-2 del mineral adquirirá una carga negativa. Después de que el equilibrio se ha establecido entre la solución y la fase sólida, los aniones minerales predominarán a la derecha de la línea 1-1, lo cual representa el límite entre las capas alterada y no alterada de la red del mineral, esta capa estará cargada negativamente. Esta parte de la doble capa es llamada "parte interna" o capa de Stern y es designada con la letra A ya que en nuestro ejemplo predominan los aniones metálicos.

Los iones de la capa interna A de la doble capa son atraídos firmemente a la red cristalina del mineral en orden regular, y se mueven con los cristales de igual modo que ellos en el agua.

La línea 2-2 es la frontera física entre el mineral y la solución acuosa. Inmediatamente más allá de esa frontera se encuentra la próxima capa de iones, la cual también está ordenada de manera regular y cuya carga es positiva, está compuesta de cationes (capa K). Estos iones junto con las moléculas de agua que la rodean forman "la capa externa" de la doble capa eléctrica.

Los cationes de la capa externa son sólo algunos del número total de cationes que pasaron a la solución. Los cationes restantes se encuentran más allá de la línea 3-3 y no están acomodados en un patrón regular, formando una capa difusa K', teniendo una concentración de ion que gradualmente disminuye conforme la distancia a la línea 3-3 aumenta. La línea 4-4 es la frontera entre la capa difusa y el líquido, el cual prácticamente no contiene cationes. Los iones que se encuentran entre las líneas 2-2 y 4-4 tienen una carga opuesta a los iones en la capa interna de la doble capa, y son llamados anti-iones.

Se debe hacer una diferencia entre los anti-iones de la capa externa K y los de la capa difusa K'; cuando las partículas de mineral se mueven en el líquido, los anti-iones de la K se moverán con el mineral, mientras que los anti-iones de la capa difusa K' se retrasarán. Por esta razón, el efecto de la electroneutralidad total en el sistema es transformada y la diferencia de potencial se establece entre el cristal rodeado por la capa de iones A y K y la parte restante de la solución.

Esta diferencia de potencial sólo puede ocurrir y ser detectada cuando el mineral con sus propias capas A y K se mueve en el líquido.

Su designación convencional es el potencial electrocinético (o potencial zeta). Los anti-iones de la capa K son llamados de enlace y los de la capa K' anti-iones libres. La superficie 3-3 es llamada superficie deslizante debido a que es la frontera que separa el mineral de los iones; los cuales se mueven con él apartándose de los iones restantes, quedando estos últimos retrazados en su movimiento.

3.2 POTENCIAL ZETA.

La carga total de anti-iones es igual a la carga total de iones de signo positivo en la capa interna de la doble capa. Una superficie o partícula que no posee carga fija se dice que está en el punto de carga cero (PCC). La identificación precisa de esta condición depende de la definición adoptada para la carga de superficie. Una superficie que no presenta electro-ósmosis o una partícula que no muestra electroforesis se dice que está en su punto isoeléctrico (PIE).

La magnitud del potencial zeta depende de la posición del plano de cizallamiento y es descrita como la diferencia de potencial entre los iones en la capa difusa y los iones a la derecha del plano deslizante (línea 3-3), (tomando en cuenta sus signos). De acuerdo con Herrera [41] el potencial electrocinético es la caída de potencial a través de la parte móvil de la doble capa, que es responsable de los fenómenos electrocinéticos; este potencial 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 parte sólida y el líquido móvil están separados por un plano de cizallamiento. Como no existe información confiable de los valores de permitividad ϵ y de viscosidad η , en la doble capa eléctrica de la interfase, el cálculo del potencial electrocinético a partir de experimentos sigue abierto a la crítica.

3.3 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. Existen muchas situaciones prácticas donde la floculación (agregación de coloides) es un proceso de considerable importancia, en estos casos con frecuencia se desea maximizar o minimizar la floculación, por lo que el concepto de potencial zeta constituye un parámetro práctico y valioso. Si dos sistemas de potencial zeta se comparan, el que tiene mayor potencial zeta será más estable con respecto a la floculación que el de menor potencial zeta. Un ejemplo importante del control de la floculación mediante el potencial zeta es el tratamiento de agua residual y las aguas negras. Las pinturas, tintas de impresión, lodos de perforación y suelos son ejemplos adicionales de sistemas controlados mediante el potencial zeta.

El potencial zeta también tiene importancia práctica en otras aplicaciones que dependen de la movilidad o diferencias en movilidad en las fases de un sistema como en el caso de la electroforesis y la electrodeposición. Otras áreas de interés tecnológico controladas por la magnitud del potencial zeta incluyen 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.

Algunas otras aplicaciones en las que el potencial zeta afecta el comportamiento de varios procesos de producción o utilización son: agroquímicos, asbestos, bioquímica, biomedicina, cerámicos, carbón, cosméticos, detergentes, emulsiones, fibras, alimentos, químicos industriales, petroquímicos, farmacéuticos, flotación y producción de látex.

Dependiendo de la aplicación, el potencial zeta puede ser minimizado o maximizado según convenga. El potencial zeta se modifica mediante la adsorción de especies iónicas en la interfase. Controlando los procesos de adsorción se puede variar el potencial zeta, ya sea cambiando la actividad de los iones determinantes de potencial o identificando las condiciones a las que los iones inorgánicos y orgánicos pueden adsorberse específicamente en la interfase.

La aparición de una capa difusa y el potencial zeta son explicados por Smolukhouskii [10] como debidos al hecho de que los iones de carga opuesta a la superficie del sólido son atraídos hacia esta superficie, pero son parcialmente difusos dentro del cuerpo del líquido debido al calor de movimiento.

Además del concepto del potencial zeta existen otras teorías sobre la termodinámica o el potencial lleno ϵ , éste es descrito como la diferencia de potencial entre los iones de la capa difusa y los de la capa externa e interna. Si se compara el potencial electrocinético y el termodinámico y considerando una distribución de todos los iones como en la figura 4; resulta que el potencial electrocinético es siempre menor que el potencial termodinámico, y el primero es parte del último. La diferencia entre ellos es que surgen de diferentes lugares del sistema, mientras que el potencial termodinámico surge sobre la interfase mineral-líquido (2-2), el potencial electrocinético surge del plano deslizante (3-3). La magnitud del potencial zeta depende en gran medida, de la concentración del electrolito en la solución, esto no afecta al potencial termodinámico. El signo y la magnitud del potencial zeta se establece mediante referencia con resultados de electroforesis o electro-ósmosis, su valor es usualmente varias docenas de milivolts.

El cambio de potencial en la doble capa eléctrica se muestra en la figura 5, así como su reducción conforme aumenta la distancia a la superficie del cristal.

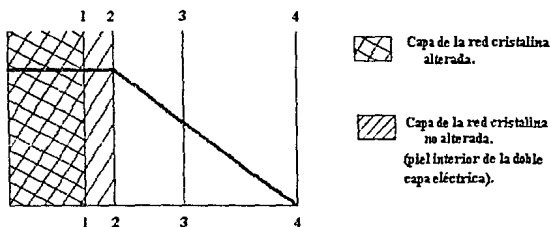


Fig. 5 Cambios del potencial eléctrico en una doble capa. (de acuerdo con el esquema de la fig. 4)

3.4 CAMBIOS DEL POTENCIAL ELECTROKINÉTICO EN LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

Se debe hacer mención a que la condición eléctrica de la capa interna de la doble capa eléctrica predetermina la condición de la capa externa y fuera de ella ya que la capa externa es formada debido a la carga eléctrica que surge en la capa interna.

Las partículas en solución acuosa invariablemente tienen una carga eléctrica a causa de la existencia de un exceso de cationes o aniones en la superficie del sólido. Lo anterior puede ser el resultado de la disociación de grupos superficiales, disolución desigual de redes iónicas, defectos atómicos en el sólido natural o enlaces rotos entre átomos.

En la figura 6 se muestra la doble capa existente en la superficie de un mineral, mostrando el potencial de los iones determinantes.

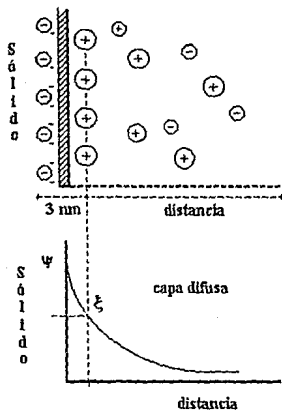


Fig. 6 Representación esquemática de la doble capa y potencial de los iones determinantes.

Los iones atraídos a la superficie del mineral son extendidos en la solución, para ciertas distancias son contraiones, en este caso los cationes hidratados mantienen la electroneutralidad. La línea central de aproximación más cercana a los contraiones se encuentra a una distancia de la superficie de 3 nm aproximadamente. La doble capa difusa se extiende dentro del seno de la solución con distancias que varían dependiendo de la concentración y valencia de los contraiones. Por ejemplo, en una solución 10^{-5} M de electrolito monovalente, la distancia media puede ser de casi 100 nm, pero esta distancia es reducida agudamente con el incremento de la concentración. Frecuentemente se mide el potencial de una partícula que se mueve a través de la solución (potencial en el plano deslizante o potencial zeta ξ).

El potencial zeta no es el potencial de la superficie (Ψ_0), sino es el potencial a cierta distancia de la superficie. Por esta razón su significado cualitativo es a menudo de mayor relevancia que su valor cuantitativo.

El potencial de superficie (Ψ_0) y la concentración de iones-determinantes de potencial en la solución C^+ o C^- se relacionan según [9]:

$$\Psi_0 = K \cdot T / \nu e \ln (C^+ / C_0^+) = - K \cdot T / \nu e \ln (C^- / C_0^-)$$

donde K - constante de Boltzman

T - temperatura absoluta.

ν - valencia del ion determinante del potencial.

e - carga electrónica.

C_0^+ , C_0^- concentración de iones determinantes en el punto de carga cero.

La concentración de los iones determinantes de potencial controla el signo y la magnitud del potencial de superficie. La habilidad del ion de cambiar la carga de la superficie es muy importante en la flotación así como también, la valencia del ion tiene un significado especial.

Tres ecuaciones básicas gobiernan la distribución de iones en la doble capa [41]:

1).- Ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = -4 \Pi \rho(x) / \epsilon$$

2).- Ecuación de Boltzman:

$$C_i(x) = C_i(00) \exp\{-Z_i F \Psi(x) / RT\}$$

3) $\rho(x) = \Sigma Z_i F C_i(X)$.

donde $\rho(x)$ es la densidad de carga espacial, x es la distancia a partir de la superficie, F es el potencial, y C_i es la concentración iónica en mol por cm^3 .

La distribución del potencial eléctrico en la doble capa está relacionado con su espesor. Si el potencial $F \ll 25$ mV, la caída de potencial a través de la doble capa está dado por la expresión:

$$\Psi(x) = \Psi_0 \exp[-\kappa x]$$

donde Ψ_0 es el potencial en la superficie. Cuando $\kappa = 1/\lambda$, el potencial de la doble capa es Ψ_0/ϵ . Por esta razón $1/\kappa$ se toma como el espesor de la doble capa.

Para óxidos de minerales insolubles, los iones H^+ y OH^- son los iones determinantes de potencial y éstos son cargados positivamente a valores de pH por debajo del punto isoeléctrico (PIE) y cargados negativamente a valores de pH superiores. Este tipo de minerales también puede mostrar más de un PIE, dependiendo de la composición y de diferencias morfológicas. Una serie de minerales con un mismo catión puede tener un mismo PIE.

Algunos otros iones también alteran la carga superficial de un mineral en solución. Los iones polivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+}), cerca de su valor de pH de precipitación en solución diluida, pueden llegar a ser específicamente adsorbidos, decreciendo el potencial o revertiendo el signo de la carga de un mineral en solución. Este efecto de revertir el signo es muy aplicado en los fenómenos de floculación y activación.

Otra clase de iones llamados indiferentes pueden influir sobre el valor del potencial de una partícula en solución. Con el incremento de la concentración y valencias, estos iones pueden adsorberse sobre sólidos cargados opuestamente, reduciendo su potencial zeta a un valor pequeño; sin embargo, estos iones no pueden cambiar la carga en el mineral. Son especialmente valiosos debido a que provocan una floculación espontánea cuando el potencial zeta es reducido a un valor bajo (10mv).

3.5 EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE IONES Y MOLÉCULAS EN 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. Regular la actividad de los iones determinantes del potencial en solución puede conducir al punto de carga cero, y bajo estas condiciones la doble capa no existe. Otro método para resolver problemas 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 orgánicos o inorgánicos; su acumulación en la interfase depende de las propiedades de las fases; si la adsorción de iones de carga opuesta a la superficie reduce el potencial zeta a cero, la doble capa no se elimina sino que se comprime y forma un condensador bimolecular, el cual consiste de la carga en el plano de Stern.

Los tipos de iones se pueden clasificar de acuerdo al efecto que produce su adsorción sobre las características eléctricas de la doble capa electroquímica, en los siguientes grupos:

1).- Iones determinantes de potencial.

Estos iones son especies que pueden pasar libremente entre las dos fases. Su presencia en la interfase da lugar a la carga de superficie y su actividad determina la magnitud del potencial de superficie. Ejemplos:

Ag^+ y I^- para AgI

2).- Iones indiferentes sin afinidad por la superficie.

Son iones que funcionan como iones contrarios en la región difusa de la doble capa. Su función principal es mantener la electroneutralidad electrostática de la interfase. Ejemplos:

K^+ , Na^+ , NO_3^- , ClO_4^- en suspensiones acuosas de Fe_2O_3

3).- Iones inorgánicos con afinidad por la superficie.

Estos iones se adsorben específicamente en la capa de Stern mediante fuerzas de enlace adicionales a la atracción electrostática simple. Ejemplos:

a) cationes y aniones multivalentes.

b) complejos hidroxilo de cationes metálicos

4).- Iones orgánicos con afinidad por la superficie.

a) Iones que se adsorben físicamente en la capa de Stern mediante fuerzas electrostáticas y asociación de cadenas de hidrocarburo.

b) Iones que se adsorben químicamente mediante enlaces químicos en sitios superficiales.

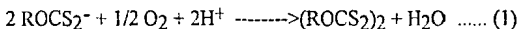
4. COLECTORES.

El colector puede ser adsorbido sobre el mineral mediante fuerzas físicas o químicas. La atracción por quimiadsorción sobre la superficie es el método preferido en la práctica a causa de que generalmente proporciona una gran selectividad en la separación de las especies minerales y la flotación puede ser lograda con una baja concentración de reactivo y menor costo. La adsorción física involucra fuerzas del tipo de Van der Waals o enlaces de hidrógeno; sin embargo, el mecanismo usual de adsorción es la atracción electrostática entre un colector iónico y un mineral de la carga opuesta. La selección del colector depende del ensamblado del mineral bajo consideración.

4.1 MECANISMO DE FLOTACIÓN.

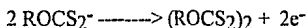
Para presentar un mecanismo detallado de la interacción mineral-colector-oxígeno, a menudo se considera que la superficie del mineral primero debe ser oxidada a una especie de metal oxisulfurado, el cual intercambia iones con el colector en la solución para formar un compuesto metal-colector. Este punto de vista, sin embargo, no importa para los diferentes productos que pueden formarse en diferentes sistemas.

Los sulfuros, como conductores, pueden actuar como fuente de electrones y por ello pueden soportar reacciones en la superficie como por ejemplo la reacción de oxidación de un xantato a dixantógeno.

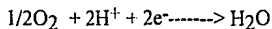


Esta reacción se lleva a cabo en la superficie mediante 2 mecanismos simultáneos separados [17].

La reacción anódica sería:



y la catódica:



De este modo la superficie cataliza la reacción. La aproximación electroquímica es igualmente aplicable a la quimisorción y en reacciones donde la superficie misma es un reactivo.

Una propiedad de las reacciones anteriores es que la energía libre cambia con el potencial a través de la interfase sólido-solución. Existe un potencial en el cual el sistema está en equilibrio; conforme el potencial se incrementa hacia el ánodo, la velocidad de la reacción anódica se incrementa (oxidación de xantato en dixantógeno); si el potencial aumenta hacia el cátodo, entonces se revierte la reacción (reducción de dixantógeno en xantato).

La reacción 1 estará termodinámicamente favorecida cuando exista un potencial mixto en el cual los dos procesos sean efectuados a velocidad infinita; tanto la oxidación como la reducción ocurren en el mismo potencial y por consiguiente una superficie uniforme puede efectuar ambas reacciones.

La reducción del oxígeno es la reacción catódica más importante en los procesos que involucran minerales sulfurados [13].

En ciertos intervalos de potencial sobre diferentes superficies los iones de xantato pueden ser específicamente quimiadsorbidos mediante un proceso de transferencia de carga. Se considera generalmente que el xantato quimiadsorbido será atraído a un átomo metálico en la superficie del sulfuro, sin embargo los xantatos pueden formar un enlace bastante estable con el azufre de los compuestos tipo $\text{ROCS}_2\text{-S-S}_2\text{COR}$. Tales compuestos no son distinguidos fácilmente de los dixantógenos mediante el análisis espectroscópico y podrían formarse en la superficie de los sulfuros. La posible presencia de estos compuestos añade complicaciones a la interacción de los sulfuros con los colectores.

La superficie de un mineral puede volverse hidrofóbica en potenciales donde haya una oxidación anódica del colector en la superficie, se puede lograr la flotación con nitrógeno manteniendo el potencial en esta región mediante un circuito externo

4.2 PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS.

Esta propiedad se considera determinante en las características de flotación de minerales sulfurados.

La formación de una superficie hidrofóbica involucra una reacción de superficie que procede a través de pasos electroquímicos separados. Toda la reacción debe ser termodinámicamente favorable, la naturaleza semiconductor del material no influye sobre la termodinámica de la reacción sobre su superficie. La única influencia posible es sobre los procesos electrocinéticos individuales [10].

4.3 CONDICIÓN DE LA SUPERFICIE.

Tan pronto como una superficie se forma, ya sea por molienda u otro método, al exponerla al agua, dióxido de carbono y muchas otras sustancias, se espera que presente alguna reacción, la cual puede tomar la forma de adherencia a la superficie del sólido sin acción química como en el caso de la adsorción física; o la acción de la superficie involucrando la reacción química como en el "intercambio de adsorción", ésto puede ser evidenciado mediante la evolución del calor de mojado, aunque puede no haber reacción. Lo único de lo que no se puede estar seguro es de que la superficie haya cambiado. Lo obvio implicaría que al cambio de la superficie del sólido, necesariamente debe haber un cambio en el fluido; un cambio en este último puede favorecerse integrando un constituyente capaz de afectar de algún modo al sólido.

El problema de la reactividad y las condiciones de la superficie cobran importancia tanto teórica como práctica. Las características de la superficie dependen del modo de preparación. Aunque son reproducibles no se puede asegurar que la superficie sea lo que debe ser.

La reacción con el agua conduce a la hidratación; con el oxígeno en el caso de minerales sulfurados produce sulfitos, sulfatos, y otra serie de compuestos, con el dióxido de carbono se forman carbonatos sobre la superficie; con impurezas orgánicas en el aire o el agua se producen superficies no polares.

Aunque la tendencia actual es negar la existencia de una flotación inherente de los minerales, se cree que algunas sustancias como el grafito y el sulfuro, tienen una gran tendencia a flotar de manera natural; de acuerdo con algunos estudios ésto es provocado por la presencia de impurezas orgánicas muy difíciles de remover.

Se ha observado que las sustancias que flotan de manera natural son sustancias no polares, hidrocarburos. La formación de una capa entre el sólido no polar y un fluido polar puede ser el resultado de una reacción impuesta por la sustancia polar, produciendo una capa que está bien identificada como una fase desde el sustrato no polar.

Las sales polares como la fluorita y la esfalerita, carecen de flotabilidad natural. Además las sustancias que son estructuralmente no polares adquieren una capa polar por la reacción con el agua.

Muchas otras sustancias que son más o menos metálicas en apariencia como la mayoría de los sulfuros, adquieren rápidamente capas de óxido, las cuales son polares. Lo anterior concluye que la avidez por el agua, la ausencia del ángulo de contacto y la no flotabilidad, son todas manifestaciones de un "acuerdo fundamental" en la estructura polar del agua (forma activa) y la estructura no polar de la superficie mineral. Por lo contrario, la repelencia al agua, la existencia de un ángulo de contacto grande y la flotabilidad son manifestaciones de la falta de acoplamiento entre la estructura polar del agua y la estructura no polar de la superficie del mineral.

Mediante un recubrimiento adecuado de la superficie con una capa no polar (por lo menos en el lado opuesto al mineral), las partículas de ciertos grupos seleccionados pueden actuar como si fueran no polares. De esta manera los minerales sulfurados pueden ser seleccionados de los no sulfurados; la galena puede ser separada de la esfalerita, pirita y los no sulfurados; la calcopirita o calcocita puede ser retirada de la pirita, la pirrotita y no sulfurados; la apatita o el fosfato de roca puede separarse de los silicatos; así mismo, el cuarzo y los silicatos pueden ser apartados de los no sulfurados y de los que tampoco poseen silicato.

La flotabilidad adquirida es el resultado de la acción de un grupo de reactivos llamados colectores, éstos dan origen a las monocapas heteropolares sobre la superficie de los minerales, siendo orientadas las películas con extremos no polares de las moléculas lejos de los minerales. En algunos casos, las capas son espesas (y revueltas); en otros las capas no están completas. El tipo de capa que se puede obtener no sólo depende del colector y del mineral sino también de la cantidad de colector, de la condición de la superficie del mineral y de otros factores.

La flotabilidad obtenida de los colectores es selectiva en un amplio sentido; cierto grupo de minerales puede ser separado de otros; además, existen diferencias en el grado de flotabilidad adquirida dentro de cada grupo. Los agentes añadidos para causar la adherencia al aire son más o menos selectivos con referencia a cierto tipo de minerales.

De acuerdo con Gaudin [42] se debe poner especial atención a los siguientes hechos:

1.- Superficies no polares, las superficies donde los átomos están covalentemente entrelazados, son repelentes al agua, y son el único tipo de superficies repelentes.

2.- El único modo de asegurar una superficie repelente es con compuestos orgánicos; parece ser que los hidrocarburos son los agentes colectores ideales para sólidos polares. Sin embargo son menos valiosos como lo muestran los experimentos; los hidrocarburos en presencia de agua no tienen manera de atraerse por sí solos al sólido polar, les huyen tanto como las burbujas de aire.

4.4 ESTRUCTURA.

Los colectores deben contener dos partes, una no polar, la cual no reacciona con los dipolos del agua y posee una repelencia marcada a ella debido a la presencia de fuerzas laterales de Van der Waals extremadamente débiles en los radicales del hidrocarburo (mientras que las uniones carbono-carbono son fuertes); y otra parte polar con características químicas tales que se adhiera a ciertos minerales. En contraste con la parte no polar, la parte polar tiene la cualidad de reaccionar con el agua.

Por distinguirse dos partes claramente la molécula recibe el nombre de heteropolar. Su estructura y composición predeterminan su actividad en relación con los dipolos de agua. Durante la adsorción, la cual normalmente es química, de los colectores sobre la superficie del sólido, las partes no polares de las moléculas son orientadas hacia la fase acuosa y la parte polar hacia la superficie del mineral. Así el mineral se torna repelente al agua.

4.5 TIPO DE COLECTORES.

Las primeras sustancias que se encontró que tenían propiedades colectoras son algunos aceites insolubles en agua (ácido oleico), que usualmente contenían una pequeña porción de ácidos grasos y gran cantidad de aceite inactivo.

Los aceites del petróleo carecen de propiedades colectoras a menos que contengan sulfuro. Esto quizá condujo a la introducción de azufre en los aceites y también al descubrimiento de que los compuestos orgánicos con azufre divalente son excelentes colectores para los minerales sulfurados.

Un tercer grupo surgió del uso del aceite de refinería de desperdicio como fuente de aceite barato. El aceite resulta de la purificación de esos aceites de desperdicio con ácido sulfúrico y contienen ácidos alquilsulfónico y alquilsulfúrico.

Los compuestos efectivos de estos tres grupos son respectivamente: ácidos alquilcarboxílicos, ácidos "tio" alquil o aril; ácidos alquil o aril sulfónicos o sulfúricos. Estas sustancias frecuentemente son usadas en la forma de sales de álcalis tales como jabones y xantatos.

4.6 CLASIFICACIÓN DE LOS COLECTORES DE ACUERDO A SUS PROPIEDADES DE DISOCIACIÓN. (LA ACTIVIDAD DEL CATIÓN Y DEL ANIÓN EN RELACIÓN CON LA ESTRUCTURA DEL MINERAL Y DEL GRUPO "SOLIDOFÍLICO").

Debido a que el propósito de los colectores es aumentar la repelencia del mineral al agua, estos agentes son clasificados de acuerdo con su habilidad para disociarse en iones en soluciones acuosas y considerando hacia que tipo de ion se da el efecto de repelencia del agua.

Cuando un colector se disocia en catión y anión, aquel que es causante directo de la repelencia del agua es llamado ion activo y el otro ion inactivo. Usualmente la estructura del ion repelente posee un radical de hidrocarburo lo cual asegura la repelencia. El efecto de la repelencia al agua está directamente relacionado con la longitud y estructura del radical de hidrocarburo.

Existe una parte solidofílica (parte del ion que se atrae al sólido) en el ion repelente que coexiste con la cadena de hidrocarburo y la cual afecta indirectamente la acción del colector en la naturaleza de la reacción, la fuerza de atracción del colector a la superficie del mineral y su selectividad depende de la naturaleza del grupo solidofílico y su composición.

Básicamente los colectores se dividen en dos grupos [10]: compuestos ionizantes, los cuales se disocian en agua y los no ionizantes que son compuestos no polares prácticamente insolubles en agua.

Estos últimos colectores aumentan la repelencia al agua cubriendo la superficie del mineral con una capa delgada. Los colectores ionizantes tiene una aplicación más amplia en la flotación, donde el ion repelente puede ser el catión o el anión.

De acuerdo con lo anterior, los colectores son divididos en catiónicos y aniónicos, siendo los aniónicos los más usados debido a su alta selectividad y su fuerza de atracción al mineral, como los xantatos.

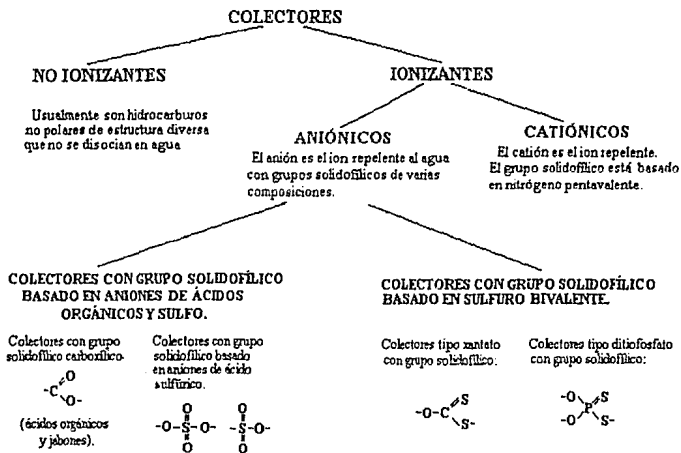


Fig. 7 Clasificación de colectores de flotación.

Los colectores aniónicos pueden ser subdivididos en otros dos grupos de acuerdo con la composición del grupo solidofílico y su estructura. Usualmente el catión de ellos no interviene en la reacción reactivo-mineral.

Los aniones de los colectores catiónicos son usualmente haluros o más raramente un hidróxido y no toman parte en la reacción con los minerales. En contraste con los colectores aniónicos, los cuales se caracterizan por tener una fuerte atracción con la superficie del mineral, los colectores catiónicos como regla son débilmente atraídos y pueden ser fácilmente desorbidos mediante la reducción de su concentración en la pulpa (por ejemplo mediante dilución). Estos colectores se constituyen en el ion por una cadena hidrocarbonada y un grupo solidofílico químicamente enlazado a ella, usualmente el catión es un nitrógeno como en el caso de los grupos amino; se emplean principalmente para la flotación de silicatos, aluminosilicatos y ciertos óxidos para los cuales los colectores aniónicos no son lo suficientemente efectivos. Aún no se ha estudiado extensamente a los colectores catiónicos pero se presume que son buenos prospectos para futura aplicación en la flotación de metales raros.

Los colectores más ampliamente usados son :

- etil, propil, butil y amilxantato, particularmente el etilxantato de sodio o de potasio y el amilxantato de sodio o de potasio [19].
- dietil y dicresil ditiofosfatos.
- ácidos oleico y palmítico y sus respectivos jabones de sodio.

Los primeros dos grupos son empleados en la flotación de minerales sulfurados, de minerales oxidados de plomo y cobre y para metales nativos. El tercer grupo es empleado para la flotación de óxidos, oxisales minerales, halogenuros minerales y silicatos.

4.7 MECANISMO DE REACCIÓN COLECTOR MINERAL.

La propiedad de los agentes de flotación de producir o causar adhesión de algunos minerales al aire se debe a la formación de una capa de aceite de espesor no determinado. El proceso por el que se lleva a cabo es mediante la adsorción. En el caso de los colectores iónicos, la adsorción de una capa molecular puede ser resultado de un intercambio de adsorción de iones. Bajo estas condiciones, la reducción en la concentración del ion en la solución corresponde estequiométricamente con el incremento en la concentración de los iones de mineral que pasan a través de la solución desde la superficie del mineral. El intercambio de adsorción no ha sido establecido para muchos minerales como resultado de la reacción con colectores.

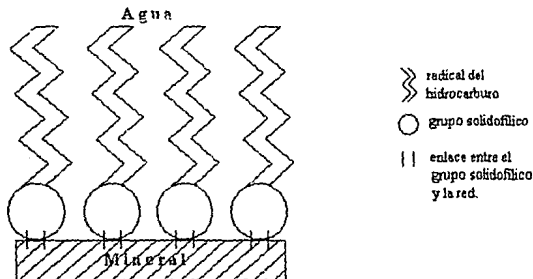


Fig. 8 Adsorción de una capa de colector aniónico sobre la superficie del mineral.

En la figura (8) se muestra una sección de la superficie del mineral, después de la atracción de moléculas del colector hacia ella, las cuales forman una capa orientada de moléculas reactantes. El grupo hidrocarbonado no polar se torna hacia la fase líquida, y los grupos polares son atraídos directamente hacia la superficie del mineral. Esta orientación del colector con los extremos del hidrocarburo hacia afuera (el medio acuoso) ayuda a incrementar la repelencia al agua.

Si la superficie del mineral casi era hidrofílica antes de la absorción del reactivo, significa que operaban fuerzas considerables de tensión (adhesión) entre los átomos de la superficie de mineral y los dipolos del agua. Es en este caso que los enlaces libres de los átomos superficiales llegan a saturarse y por lo tanto, la energía libre de superficie en la interfase mineral-agua (S_{m-w}) es relativamente baja. Cuando el mineral se vuelve repelente al agua por la formación de capas de colector adsorbido sobre la superficie, las fuerzas de adhesión entre el agua y el mineral son bajas y la energía libre superficial en la interfase "mineral-agua" se incrementa cuando el mineral se va haciendo hidrofóbico.*

Se debe considerar que el colector reduce la afinidad del mineral por el agua como si existiera una fase "radical de hidrocarburo en el colector-agua" en lugar de una interfase "mineral-agua".

Cuando se emplean colectores no iónicos, la capa que se adsorbe sobre 1 cm^2 de superficie, incrementa su energía libre de acuerdo con el valor:

$$A = S_{\text{col-w}} + S_{\text{m-w}}$$

Si el colector es aniónico, el anión está químicamente unido a través de su grupo solidofílico al catión de la red mineral, saturando los enlaces libres de este catión, y con ello reduciendo la energía libre de la interfase mineral-agua por un valor:

$$B = S_{\text{m-w}} - E$$

* Desde el punto de vista termodinámico la proposición es incorrecta debido a que va en contra de la segunda ley:

"Los procesos tienden a reducir la energía libre".

Donde E es la energía libre de enlace que conecta el grupo solidofílico del colector y los cationes de la red del mineral en una sección de 1 cm^2 de la superficie del mineral. La segunda ley de la termodinámica queda cumplida cuando $B \geq A$, en consecuencia un mineral puede volverse hidrofóbico mediante la adsorción química de un colector cuando la reducción en la energía libre del sistema que se produce por la saturación de los enlaces superficiales del mineral con la atracción del colector, excede el incremento de radical hidrocarbonado del colector hacia la fase acuosa.

La energía de enlace de un grupo solidofílico y un catión de metal pesado (plomo, níquel, cobre, hierro) es considerable, ésta es la razón para la fuerza de atracción de los aniones con la superficie del mineral.

La reacción entre los colectores y minerales sulfurados es extremadamente importante. La acción del oxígeno, que debe preceder a la unión del colector con la superficie, es de especial interés. Teóricamente se ha llegado a la conclusión de que el sulfuro no se une al colector sin la acción previa del oxígeno. El análisis termodinámico de la posibilidad de una reacción entre el sulfuro de un metal pesado y un etil xantato [13], muestra que la reacción entre ambos no es posible sin el oxígeno debido a su baja constante de equilibrio. De acuerdo con descubrimientos más o menos recientes, se sostiene que la acción del oxígeno sobre minerales sulfurados está relacionada con las propiedades semiconductoras de la superficie de estos minerales. Los minerales sulfurados son semiconductores con conductividad tanto electrónica como de brecha (por la presencia de espacios electrónicos).

A menudo se encuentran ambos tipos de conductividad. La actividad de adsorción de los minerales con conductividad electrónica difiere de aquellos con conductividad de brecha. En el primer caso el incremento en la concentración de electrones establece un barrido de potencial, previniendo la unión de los colectores aniónicos; en el último caso, debido al gran número de vacíos electrónicos (brechas) en el mineral, los colectores aniónicos son libres de formar un enlace químico fuerte mediante la transición de un electrón del anión a un punto libre en el mineral sulfurado. Las moléculas de oxígeno que se adsorben sobre la superficie del mineral durante el proceso de ionización toman los electrones libres, reduciendo el potencial de barrido y creando condiciones favorables para la unión del colector aniónico.

En resumen la acción del oxígeno puede citarse como sigue:

- a) Una superficie nueva ayuda a hacer la superficie del mineral repelente al agua, reduciendo el espesor de la capa de hidratación, lo cual facilita la penetración del ion xantógeno en la capa superficial del mineral.
- b) Reduce la altura del barrido de potencial al adsorberse sobre la superficie del sulfuro durante el proceso de ionización durante el cual toma electrones de la zona libre.

Debido a que la superficie de un mineral no es uniforme, en diferentes secciones de ellos dan diferentes reacciones con el oxígeno, los puntos sobre la superficie del sulfuro donde la adsorción química se da más activamente, pueden pasar a través de todas las etapas de oxidación en un tiempo muy corto, mientras que las zonas menos activas probablemente se encuentren en una etapa de adsorción física del oxígeno. Por lo anterior la actividad superficial con relación al colector y la hidratación superficial varía y el efecto final se determinará por la acción del colector, el oxígeno y el agua.

De acuerdo con una hipótesis establecida por D.A. Shvedor [10], los sulfuros forman con el oxígeno una serie de compuestos intermedios entre el sulfuro y el sulfato los cuales son atraídos fuertemente a la superficie por el azufre y que además adsorben activamente al colector debido al mismo grupo. De esta premisa se deriva que:

- 1) La oxidación ligera, con formación de sulfuro-sulfatos es básica para la flotación de minerales sulfurados.
- 2) Los sulfuros libres de oxidación no reaccionan con el colector y no pueden ser flotados.
- 3) Un alto grado de oxidación en la superficie del sulfuro se acompaña por la formación completa de sulfatos que rápidamente entra en reacción química con xantatos.

La flotación de minerales sulfurados con xantógenos se reduce drásticamente en un medio fuertemente ácido (pH 3-4), ya que el xantógeno se cambia por ácido xantogénico (con propiedades de colector más débil). Según estudios realizados por Plaskin y Bessonov [10], el requerimiento de oxígeno durante la flotación se incrementa en el orden galena < pirita < calcopirita < arsenopirita en solución neutra.

4.8 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS COLECTORES TIPO XANTATO.

Estructuralmente, el ácido xántico se puede considerar como un derivado sulfurado del ácido carbónico. Los etil, isopropil, butil y amilxantatos de potasio son las sales más comúnmente empleadas como colectores y como muchos tioles, forman precipitados insolubles con las sales de los metales pesados.

El factor más importante es el grupo solidofílico, el cual incluye en su composición átomos de azufre que condicionan la carga eléctrica en todo el ion xantato.

El ion de azufre bivalente tiene un radio grande fácilmente polarizable y puede formar enlaces covalentes así como también enlaces iónicos. Cuando este ion bivalente reacciona con cationes capaces de polarizarse, se polarizan mutuamente y un enlace metálico se establece entre ellos. Este enlace es característico de las redes cristalinas del azufre, el cual asemeja propiedades metálicas (brillo metálico, conductividad alta).

La capacidad del azufre bivalente de formar un enlace metálico crea condiciones favorables para la atracción de los colectores que contienen azufre hacia la superficie de los minerales que contienen cationes fácilmente polarizables.

A partir de una comparación entre la longitud del anión de varios xantatos con su fuerza de colección, se llegó a la conclusión de que un incremento de 1.5 - 2 Å en la longitud del grupo no polar del xantato, produce un incremento perceptible en la fuerza de colección según se puede apreciar en las figuras 9 y 10.

La experiencia muestra que un incremento en la cantidad usada de colector de bajo peso molecular en la flotación, dará los mismos resultados que si se consumiera poco colector del tipo xantato con cadenas hidrocarbonadas no polares más largas.

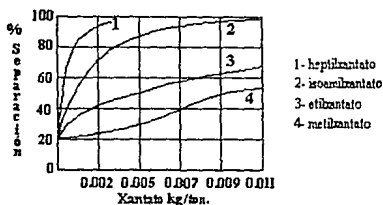


Fig. 9 Efecto de la longitud de cadena del xantato en la flotación de calcofita.

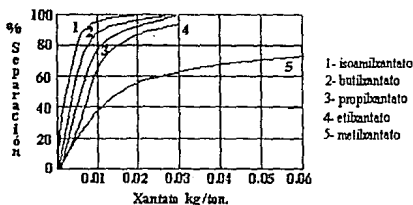


Fig. 10 Efecto de la longitud de cadena del xantato sobre la flotación de galena.

Una ventaja importante de los colectores tipo xantato con cadenas hidrocarbonadas cortas es que son más selectivos que los xantatos de alto peso molecular [15]; los xantatos en los cuales el grupo de hidrocarburo posee un doble enlace son inferiores en su acción colectora a aquellos con cadena saturada; esto ha sido establecido con referencia al amilxantato. Los xantatos basados en un alcohol alifático-aromático (como el bencilxantato), tienen baja actividad como colectores, así, el bencilxantato es un colector de efecto intermedio entre el butilxantato y el amilxantato.

4.9 REACCIÓN ENTRE XANTATOS Y MINERALES.

El éxito de los xantatos y de otros colectores sintéticos estimuló la investigación básica sobre el mecanismo de flotación.

La reacción entre xantatos y minerales tiene la forma de adsorción química; los iones de xantato tornan la superficie de la partícula mineral repelente al agua mediante fuertes ligaduras químicas sobre su superficie. La adsorción de xantato es prácticamente irreversible; el intercambio entre los iones xantato y aquellos absorbidos por la superficie del mineral está extremadamente restringido, lo cual muestra que se lleva a cabo una adsorción de tipo químico.

Experimentalmente se ha establecido la existencia de uniones estables y no estables del xantato con ciertos minerales. La existencia de estas ligaduras, que al parecer también es característico de los demás colectores, puede ser ocasionada por la falta de uniformidad en la superficie y a la formación de nuevas capas de xantato. Debido a esa falta de uniformidad el colector no es atraído de igual modo en todos los puntos de la superficie; por lo que se debe procurar que la cantidad relativa de colector atraído firmemente sea mayor cuando se agrega poco colector al proceso que cuando se alimentan cantidades mayores.

Cierta clase de iones inorgánicos como los OH^- pueden atraer el xantato de los minerales; esto ocurre en regiones donde la concentración de estos iones es alta.

Una característica importante de los colectores que funciona como ventaja es la falta de propiedades espumantes; por ello su efecto colector puede ser controlado a través de un amplio rango sin bloquear el proceso de flotación.

Los xantatos son los colectores más ampliamente empleados en la flotación de minerales sulfurados y metales preciosos; no tienen acción colectora sobre óxidos, silicatos, aluminosilicatos y sales de tierras alcalinas; lo cual permite una flotación extremadamente selectiva de sulfuros en una ganga de minerales.

Los xantatos de sodio y potasio son empleados prácticamente igual en flotación; sin embargo, el xantato de potasio tiene más ventajas ya que es más estable cuando se almacena y se rompe más lentamente, mientras que el xantato de sodio tiene mucha agua de cristalización, en la cual se disuelve fácilmente al elevarse la temperatura, seco presenta más dificultades y casi siempre se acompaña

por cierta cantidad de descomposición; a pesar de lo anterior se realiza su producción debido a factores económicos que afectan su producción.

Los xantatos generalmente son empleados en pulpas débilmente alcalinas (se descomponen en medio ácido). Las pulpas fuertemente alcalinas son, como ya se mencionó, inadecuadas para la acción del colector debido a que los iones OH^- pueden desplazar los iones del xantato de la superficie mineral, a los cuales se atraen firmemente bajo otras condiciones.

La estabilidad del xantato en soluciones acuosas es de importancia fundamental en la flotación; su estabilidad depende de el tiempo que la solución lleva preparada (recién preparadas las soluciones son neutras, después se tornan alcalinas), del contenido de impurezas, de la concentración de la solución, de la longitud de la cadena del hidrocarburo, de la naturaleza del metal alcalino (sodio o potasio), de la temperatura y de la concentración de hidrógeno (pH).

El xantato se descompone rápidamente a temperaturas de solución arriba de 10°C y la velocidad de descomposición se incrementa más de 30 veces cuando la temperatura se eleva de 10° a 40°C ; por lo que a mayor temperatura de solución, mayor descomposición del xantato. Otro factor que causa la descomposición rápida del xantato es la disminución del pH y es aún mayor cuando éste es menor de pH 5. La estabilidad en este medio depende de la longitud de la cadena de hidrocarburo. A continuación se dan los tiempos de descomposición para algunos xantatos:

etilxantato	5-10 minutos.
propilxantato	20-30 minutos.
butilxantato	50-60 minutos.
isoamilxantato	> 90 minutos.

El costo de los xantatos varía ampliamente, usualmente depende del costo del alcohol usado. El costo relativo del etilxantato es 1.3 veces el del isopropilxantato; el costo del butilxantato es 1.2 veces el de etilxantato, mientras que el del amilxantato es 2.5 veces el del etilxantato.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Durante el presente trabajo se realizaron los siguientes estudios:

- a) Determinación polarográfica de la pureza del mineral.
 - b) Estudio de la reacción de oxidación del mineral.
 - c) Determinación de la cinética de la reacción.
 - d) Determinación del potencial electrocinético.
 - e) Flotación del mineral con diferentes concentraciones de oxidante.
 - f) Pruebas de turbidez.
- a) Determinación polarográfica de la pureza del mineral.

La determinación de la pureza del mineral se realizó utilizando la polarografía diferencial de pulsos, para lo cual se atacaron muestras de mineral con ácido nítrico y posteriormente se determinó la intensidad de corriente debida a la reducción del zinc.

Los barridos de potencial se realizaron en las siguientes condiciones:

$$\Delta E_i = -0.80 \text{ V / Ag/ AgCl.}$$

$$V = 5 \text{ mV/seg.}$$

$$t_c = 1 \text{ seg.}$$

$$S = 10 \mu\text{A}$$

$$\Delta E = 25 \text{ mV.}$$

Preparación de las soluciones patrón:

Estas soluciones fueron preparadas en electrolito soporte de nitrato de sodio 0.1M, del cual se tomó para cada solución una cantidad de 10 ml y a ésta se le agregó la cantidad necesaria de la solución patrón de Zn para obtener concentraciones lo más próximas a las previamente seleccionadas.

Las concentraciones escogidas para las soluciones patrón fueron: 1E-5M, 2.5E-5M, 5E-5M, 7.5E-5M y 1E-4M.

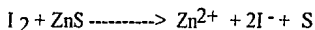
Concentración de zinc en el mineral

La concentración de zinc en el mineral se determina a partir de la comparación entre las muestras y la curva de calibración, los puntos obtenidos con las muestras problema se registran, se promedian y a este último valor se le calcula su desviación estándar. Así, el resultado es la pureza promedio de zinc en el mineral.

b) Estudio de la reacción de oxidación del mineral.

Con el fin de observar si hay reacción entre el oxidante y el mineral, se trazó un polarograma (esta vez por polarografía clásica) empleando 0.5 gr de blenda en 50 ml de agua y con una cantidad suficiente de yodo para obtener una concentración de 1E-3M. Después de haber realizado el polarograma se calculó la concentración de zinc liberado por medio de la curva de calibración que se elaboró previamente.

La estequiometría de la reacción se puede calcular a partir de los fenómenos de óxido reducción que se llevan a cabo durante la reacción, para lo cual se consideró lo siguiente:



A partir del polarograma se determinan las proporciones de la relación estequiométrica de los reactivos.

Este polarograma se efectuó en un polarógrafo modelo 264A de la EG&G Princeton Applied Research acoplado con un electrodo modelo 303A SMDE de la misma casa.

c) Determinación de la cinética de la reacción.

La cinética de la reacción puede ser obtenida a partir de la variación del potencial de la solución conforme ésta avanza.

Esta variación puede ser previamente conocida efectuando la reacción y midiendo el potencial inicial y final de la solución para saber si ésta se lleva a cabo en un periodo largo o corto y en función de este dato emplear el equipo que por su sensibilidad permita efectuar el seguimiento de los cambios del potencial.

Con los datos obtenidos se elaboró una gráfica de variación de potencial vs tiempo y por medio de la cual es posible apreciar el avance de la reacción, la cual de acuerdo con lo que se observó es más o menos rápida.

d) Determinación del potencial electrocinético.

Este comportamiento es estudiado con un zetámetro, aparato mediante el cual se puede medir el potencial electrocinético de las partículas a partir de un voltaje que se les aplica. El aparato que se empleó fué el zetámetro 3.0+.

Este comportamiento se estudió en el sistema efectuando variaciones en el número de componentes que lo integraban, de este modo se realizaron mediciones en medio acuoso con el sistema esfalerita, esfalerita-oxidante, esfalerita-xantato, esfalerita-oxidante-xantato. El colector que se empleó fué amilxantato de potasio. La evaluación de cada uno de los sistemas se realizó a través de varias mediciones a soluciones con diferente pH con la finalidad de observar el comportamiento del mineral en la presencia de cada uno de los reactivos y el valor de pH más benéfico. Para cada sistema las soluciones se prepararon tomando 0.5 g. de mineral y la cantidad suficiente de cada reactivo para obtener en 500 ml. de agua las concentraciones deseadas. Una vez preparada la solución se toman porciones de 50 ml cada una y se dejan condicionar después de haber ajustado el pH con ácido clorhídrico y/o sosa.

e) Flotación del mineral.

La flotación del mineral se realizó con diferentes concentraciones de oxidante (1E-4M, 5E-4M, 1E-3M y 5E-3M), usando en cada una de ellas la misma concentración de amilxantato (1E-3M). El pH de las soluciones fué ajustado dentro del intervalo de estabilidad del yodo (pH 2-9) [43], y con ello se flotaron 5 series de 10 componentes cada una, siendo una de ellas flotada sin yodo.

La flotación del mineral se llevó a cabo en una celda de vidrio con capacidad de 100 ml, en el fondo de ella se halla una cerámica porosa a través de la cual se inyecta el aire, figura 11.

Se efectuó la siguiente técnica:

- 1) para cada muestra se pesaron aproximadamente 2 g. de mineral en un frasco de 100 ml.
- 2) se agregaron 45 ml de agua
- 3) para las 4 series que lo requirieron se agregó la cantidad necesaria de yodo para obtener soluciones con concentración de 1E-4M, 5E-4M, 1E-3M y 5E-3M.
- 4) se dejó reaccionar la solución durante 5 min.
- 5) se añadieron 5 ml de amilxantato de una solución (1E-3M) para obtener una concentración de 1E-4M.
- 6) se dejó condicionar la solución de 2 a 5 min.
- 7) se graduó el flujo de burbujas de aire en la celda de flotación para trabajar siempre con el mismo flujo.
- 8) se permite la flotación del mineral durante 2 min asegurando durante el proceso una agitación suave y constante sobre la pastilla porosa de la celda.
- 9) se colecta el mineral flotado y se recuperan las colas.
- 10) ambos se filtran y se pesan para obtener el rendimiento.

Una vez calculado el rendimiento se procede a elaborar las gráficas de porcentaje de rendimiento vs pH.

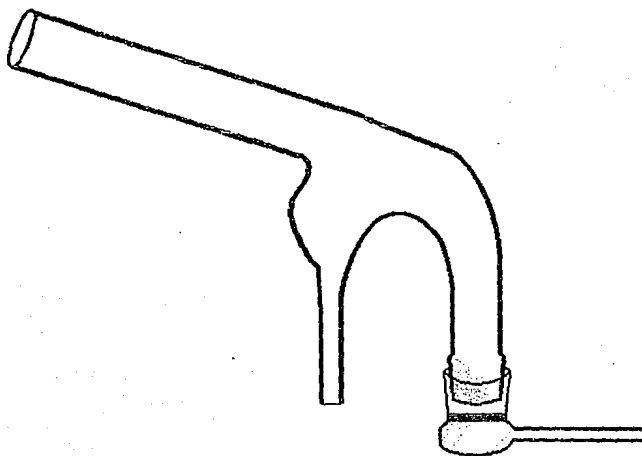


Fig. 11 Celda de Flotación.

f) pruebas de turbidimetría

Estas pruebas son realizadas para corroborar la tendencia de flotación del mineral ya que los resultados reflejan la porosidad de la partícula y con ello la facilidad de flotación.

Empleando el turbidímetro Hach modelo 2100A, se llevó a cabo la siguiente técnica.

1) Se selecciona la solución que se usará de blanco de calibración y con ella la escala a emplear.

2) Se preparan soluciones de 20 ml de:

2.1 Para el efecto de la concentración de iodo.

zinc

zinc + iodo ($1E-4M$)

zinc + iodo ($5E-4M$)

zinc + iodo ($1E-3M$)

zinc + iodo ($5E-3M$)

2.2 Para efecto del pH sobre el mineral sólo.

soluciones con mineral y pH de 2-9.

2.3 Para efecto del pH sobre el mineral con colector.

soluciones con amilxantato de potasio ($1E-4M$) y pH de 2-9.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

a) Determinación polarográfica de la pureza del mineral.

Preparación de las soluciones patrón:

Debido a limitaciones del material se efectuaron correcciones a las concentraciones propuestas inicialmente, empleándose las siguientes: 2.448E-5M, 4.896E-5M, 7.344E-5M, 9.792E-5M y 1.224E-4M.

Curva de calibración.

La curva de calibración intensidad vs. concentración de zinc (o altura de pico vs concentración de zinc) obtenida a partir del barrido catódico de las soluciones patrón fué elaborada a partir de los siguientes resultados que se generaron:

2.448E-5M	3.8 cm
4.896E-5M	8.2 cm
7.344E-5M	10.0 cm
9.792E-5M	13.9 cm
1.224E-4M.	17.3 cm

El barrido catódico por el método diferencial de pulsos fué realizado bajo las condiciones anteriormente mencionadas:

$$\Delta E_i = -0.80 \text{ V / Ag/ AgCl.}$$

$$V = 5 \text{ mV/seg.}$$

$$t_c = 1 \text{ seg.}$$

$$S = 10 \mu\text{A}$$

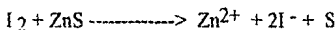
$$\Delta E = 25 \text{ mV}$$

Concentración de zinc en el mineral.

Después de la comparación de las muestras problema con las soluciones patrón, la muestra de mineral resultó tener una pureza promedio de zinc del 59.1% (que corresponde a un contenido de ZnS de 88.2%).

b) Estudio de la reacción de oxidación del mineral.

La reacción planteada es la siguiente:



La relación estequiométrica que guardan los reactivos es de 4 partes de zinc por una de iodo, de acuerdo con los polarogramas trazados.

Esta reacción no concuerda con la reacción planteada con anterioridad, sin embargo no existe ninguna reacción que concuerde.

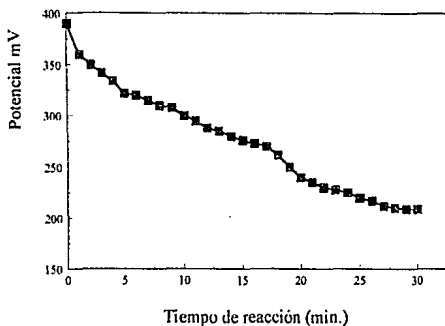
Dado que el objetivo no es determinar la estequiometría de la reacción, sino ver si hay reacción entre el oxidante y el mineral, no se profundizó sobre este resultado.

c) Determinación de la cinética de la reacción.

De acuerdo con la variación de potencial vs tiempo, la cinética de la reacción es más o menos rápida según se muestra en la gráfica (4), ya que el tiempo en que taría en llevarse a cabo totalmente es de 30 min.

La gráfica muestra que la variación del potencial se lleva a cabo con una pendiente suave con dos puntos ligeramente notorios, el primero alrededor de los 5 min. de reacción y el segundo a los 19 min, lo cual se debe probablemente al depósito de diferentes especies durante el ataque del mineral sobre la superficie de este mismo.

Cinética de reacción Acción de Iodo sobre Esfalerita



Gráfica 4.

d) Determinación del potencial electrocinético.

A continuación se muestran las gráficas obtenidas a partir de la medición del potencial electrocinético para cada uno de los sistemas.

Todas las mediciones fueron efectuadas aplicando un voltaje de 75 V y a escala total para soluciones dentro de un intervalo de pH de 2 a 9.

Según se puede observar en la gráfica 5 para la esfalerita sola, el sistema muestra una tendencia a potenciales bajos, dentro de un intervalo de 40 a -18 mV, aparecen dos intervalos negativos, el primero de pH 2.5 a 4 y el segundo a partir de 6.3, manteniéndose casi constante para las soluciones con pH superior. La esfalerita presenta 3 pH de carga nula, uno a pH 2.5, otro a pH 4.2 y el último a pH 6.3.

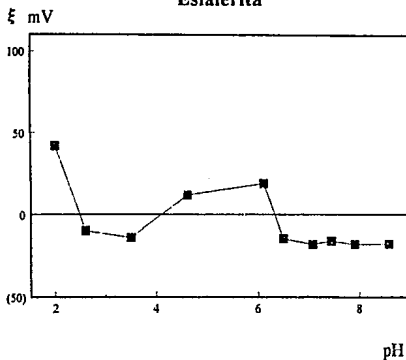
De la gráfica 6 para el sistema esfalerita-oxidante, la tendencia del sistema es prácticamente la misma que en el caso anterior, sólo que en este caso el primer intervalo negativo se redujo (2.3 a 3.5) y en el segundo las soluciones con pH superior a 6.5 incrementaron su potencial electrocinético por encima de los 50 mV. En estas condiciones la esfalerita presenta 4 pH de carga nula, uno a 2.5, otro a 3.7, el tercero a pH 6.3 y el último a 7.6.

Para el sistema esfalerita-xantato la gráfica 7 muestra una notable disminución en el potencial electrocinético, no aparece un intervalo de potencial positivo, de modo tal que para todos los valores de pH el potencial se halla en un intervalo de 0 a -30 mV.

Según se puede observar en la gráfica 8 para el sistema esfalerita-oxidante-xantato, la tendencia del potencial electrocinético en sus partículas tiende como en el caso anterior a valores negativos pero inferiores a la gráfica anterior, presentando una tendencia a incrementar el potencial a partir de 6.5 hasta 8.3.

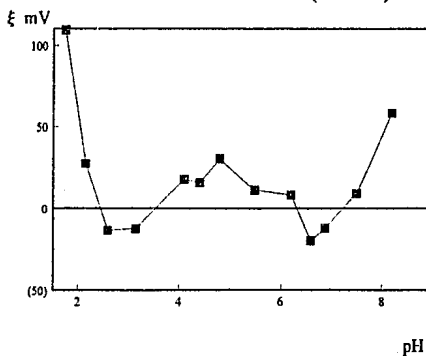
De lo anterior es notorio el cambio que se efectúa a nivel superficial en el sulfuro de zinc, por ejemplo si se sobrepone la gráfica 6 con la 5 se aprecia fácilmente que al agregar el oxidante a la solución con mineral, ésta tiende a aumentar el potencial electrocinético (gráfica 9). El efecto del colector sobre el comportamiento normal de la solución de mineral es notorio en la gráfica 10, donde es evidente el efecto de la adsorción del xantato sobre la superficie debido a que el potencial zeta se torna más negativo. En la gráfica 11 podemos ver el efecto que causan ambos reactivos dentro de la solución, el oxidante (1) prepara la superficie y al encontrarse en presencia del colector (2), éste se fija por quimiadsorción al metal en las caras libres que han dejado los iones de sulfuro, provocando una disminución del potencial.

Potencial Electrocinético Esfalerita



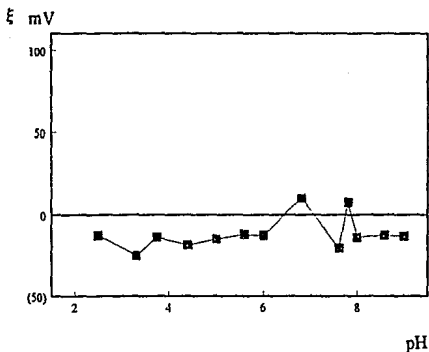
Gráfica 5

Potencial Electrocinético Esfalerita + oxidante (1E-3 M)



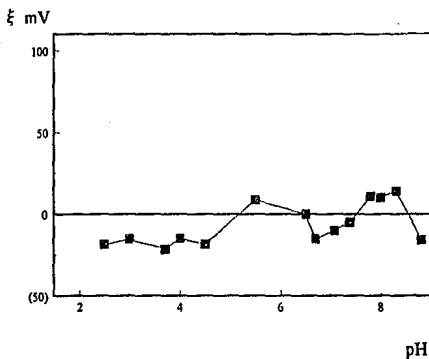
Gráfica 6

Potencial Electrocinético
Esfalerita + Amilxantato de potasio (1E-3M)



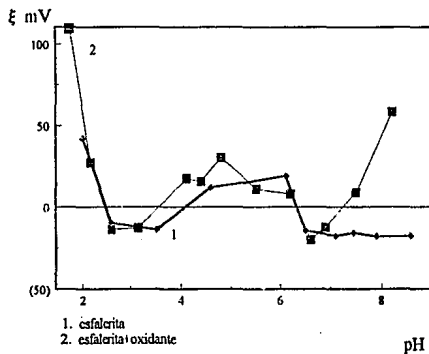
Gráfica 7.

Potencial Electrocinético
Esfalerita+oxidante+amilxantato



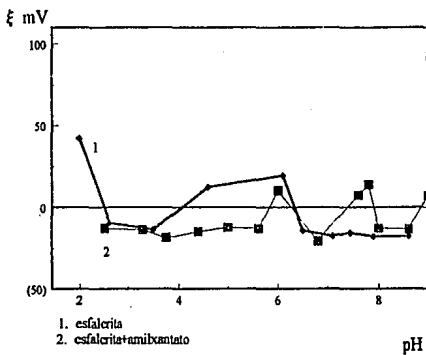
Gráfica 8.

Potencial Electrocinético



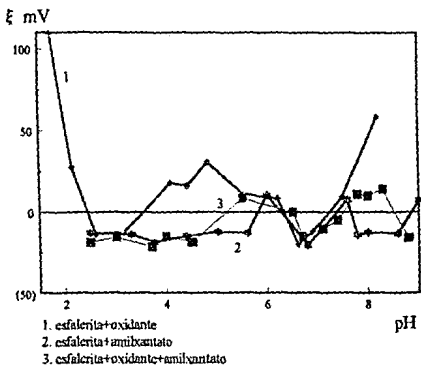
Gráfica 9.

Potencial Electrocinético



Gráfica 10.

Potencial Electrocinético



Gráfica 11.

e) Flotación del mineral con diferentes concentraciones de oxidante.

En la siguiente serie de gráficas se muestra la flotación de esfalerita oxidada con diferentes concentraciones de iodo.

En la gráfica 12 se muestra la flotación para la esfalerita sólo a diferentes valores de pH. En esta gráfica se puede apreciar que los rendimientos de la flotación son bajos. Se sabe que para flotar la esfalerita es necesario activarla con algún catión metálico, el más ampliamente usado es el cobre.

La gráfica 13 muestra la flotación de esfalerita oxidada con iodo a una concentración $1E-4M$ a diferentes pH, en esta gráfica la flotación que se obtiene es superior al 50% para pH menor a 4, arriba de este valor el rendimiento que se obtiene es menor al 40%, resultando esta concentración inadecuada. Se observa que para estas condiciones, la esfalerita flota menos a consecuencia del oxidante.

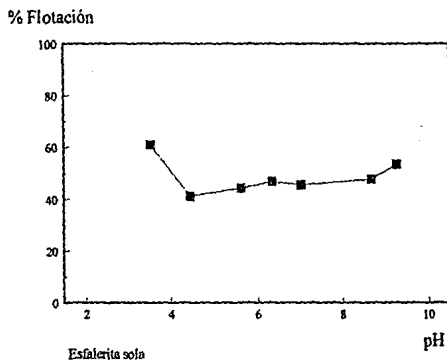
La gráfica 14 representa la flotación de la esfalerita oxidada con iodo a una concentración $5E-4M$ a diferentes pH, se puede notar que en este caso el rendimiento de la flotación es superior al 60% en todos los valores de pH.

Los rendimientos de flotación para la esfalerita oxidada con iodo $1E-3M$ se muestran en la gráfica 15 para diferentes pH, de dicha gráfica se puede notar que se presenta una disminución ligera en el rendimiento con respecto a la gráfica anterior en el intervalo de 2 a 6, mientras que entre 6 y 8 el rendimiento cae hasta el 50%.

En la gráfica 16 se muestra la flotación para la esfalerita oxidada con iodo a una concentración $5E-3M$ a diferentes pH, la tendencia del sistema en este caso es a mantenerse abajo del 60% de rendimiento desde pH 2 hasta 8, comenzando a partir de este punto un descenso hasta el 50%.

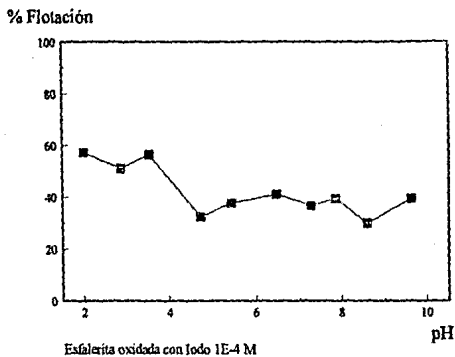
En general los rendimientos obtenidos con las últimas 3 concentraciones son buenos, sin embargo la concentración que registra mayor rendimiento a lo largo del intervalo de estabilidad del iodo es $5E-4M$, este efecto se puede apreciar en la gráfica 17, las concentraciones superiores a esta presentan rendimientos por abajo del 60% y con una tendencia a descender, por más que se incremente la concentración del oxidante, ésta ya no ayuda para los fines que se pretenden (gráfica 18). De las curvas de flotación de la esfalerita en presencia de oxidante a diferentes concentraciones, se observa que para concentraciones bajas, la flotación aumenta, se obtienen recuperaciones máximas para una concentración de $5E-4M$. A partir de esta concentración los rendimientos van disminuyendo. Esto puede ser debido a que durante la oxidación la esfalerita va liberando zinc a la solución y al agregar el colector éste reacciona con el zinc de la solución y ya no puede ir sobre la superficie del mineral.

Flotación vs pH



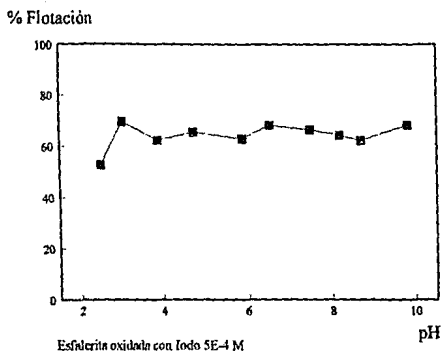
Gráfica 12.

Flotación vs pH



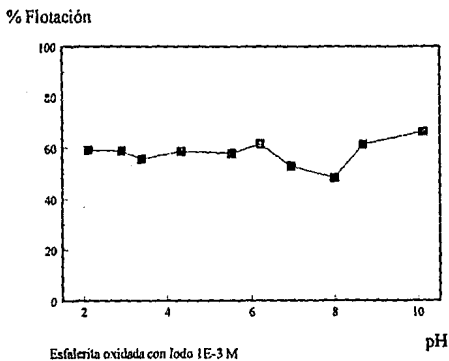
Gráfica 13.

Flotación vs pH



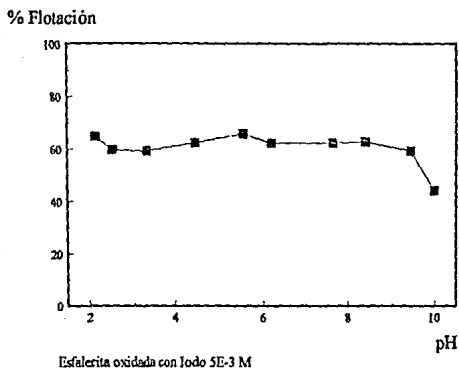
Gráfica 14.

Flotación vs pH



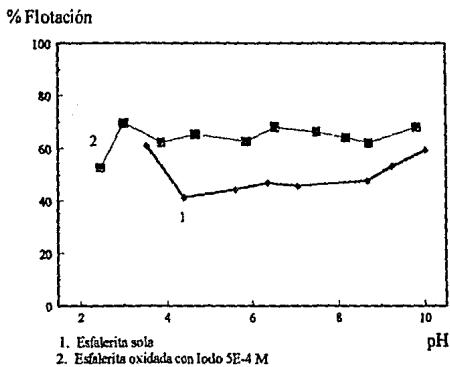
Gráfica 15.

Flotación vs pH



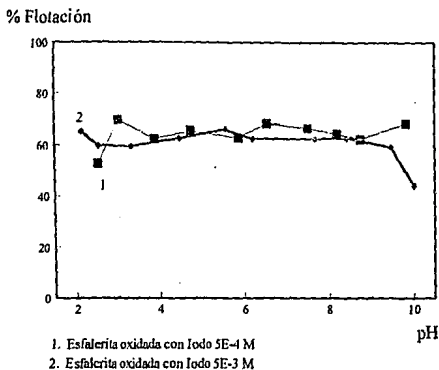
Gráfica 16.

Flotación vs pH



Gráfica 17.

Flotación vs pH



Gráfica 18.

f) pruebas de turbidez.

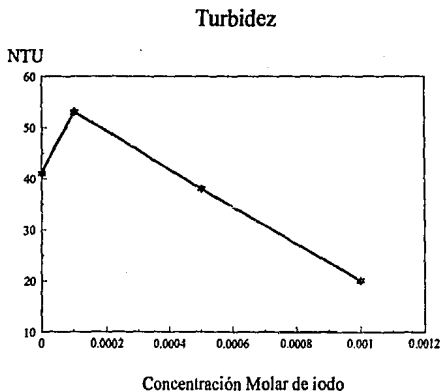
Las medidas de turbidez nos dan idea del grado de floculación y tamaño de la partícula en la solución. A mayor floculación de las partículas, la tendencia que presentan es a no flotar ya que la burbuja de aire no podría levantarlas del fondo de la celda. Cuando la turbidez de la solución es alta, la solución presentará problemas para ser flotada, ya que las partículas son muy pequeñas y por lo tanto la fuerza de adhesión entre la partícula y la burbuja no es lo suficientemente grande, por lo que hay un valor óptimo para una buena flotación.

El blanco de calibración que se empleó en cada una de las mediciones fué de 10 a 100 unidades NTU (unidades de turbidez).

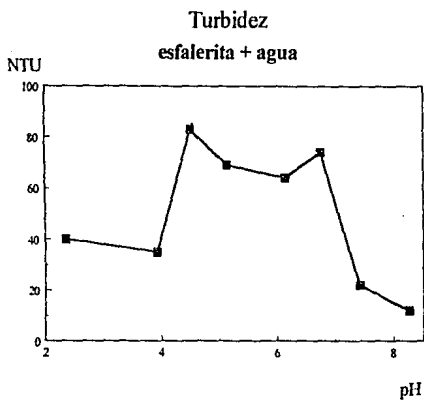
La gráfica 19 muestra la influencia de la concentración de yodo (oxidante) sobre la turbidez.

En la gráfica 20 se muestra la influencia del pH de la solución de mineral sobre la turbidez, en ella se muestran dos intervalos de pH donde se podría realizar la flotación con mejores resultados, siendo éstos de 2 a 3 y de 6 a 8. El primer intervalo no es adecuado debido a que en él se descomponen la mayoría de los xantatos.

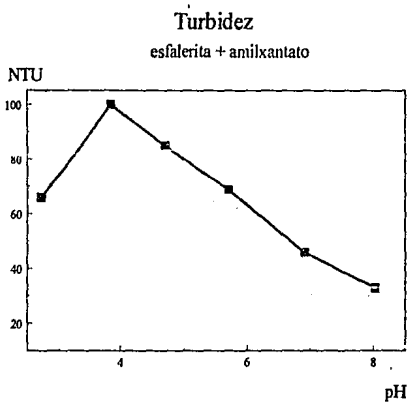
En la gráfica 21 se puede observar la influencia del pH de la solución de mineral con el colector y la tendencia general confirma que el intervalo adecuado de trabajo comienza a partir de pH 6.



Gráfica 19.



Gráfica 20.



Gráfica 21.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos del potencial electrocinético indican una buena reacción del oxidante con el mineral y una buena interacción de éstos con el xantato lo cual beneficia directamente al sistema en la flotación, donde los rendimientos son superiores al 60%.

La esfalerita no flota bien sino es activada por el cobre, sin embargo, la oxidación de la esfalerita con iodo permite flotar al mineral en mejores condiciones, aunque hay una concentración de iodo óptima de $5E-4M$, a partir de esta concentración, el mineral se deprime, muy probablemente porque el colector al ser adicionado va sobre el zinc liberado en la solución y no sobre la superficie del mineral.

La concentración del oxidante deja de influir en el sistema cuando excede de $5E-4M$, debido a la pasivación de la superficie (no existe difusión de los productos hacia la solución).

El pH desempeña un papel importante ya que a valores superiores a 6 se obtienen mejores rendimientos, estando éstos por encima de 60%.

Lo anterior puede parecer incongruente con la interpretación de las gráficas de turbidez, lo que podría estar sucediendo es que el oxidante a mayor concentración libera zinc dejándolo en solución y al agregar el xantato, éste reacciona primero con el zinc de la solución.

CAPÍTULO VI

BIBLIOGRAFIA.

- (1) EXPLOTATION OF COMPLEX SULPHIDE DEPOSITS, A REVIEW OF PROCESSING OPTIONS FROM ORE TO METALS. Barbery G., Fletcher A. W., Sirois L. L. Complex Sulphide Ore Conference. Jones & Oblatt. Roma (1980) 135-150.
- (2) MINERAL DEPOSITS. Lindgren W. 4a Ed. McGraw Hill, New York (1933) 851-853.
- (3) GEOLOGÍA ECONÓMICA DE MÉXICO. Salas, G. P. Fondo de Cultura Económica, México (1988).
- (4) QUÍMICA GENERAL MODERNA. Babor J. A., Ibarz J. 4a Edición, Editora Nacional S. A., México D. F. (1954).
- (5) COMPORTAMIENTO COMERCIAL DE UN NOBLE METAL: EL ZINC. Marina, R. V. *Mínero Noticias* 151, (1992) 31-48. Publi-News Latinoamericana S. A.
- (6) Datos proporcionados por SEMIP, aún no publicados.
- (7) YACIMIENTOS MINERALES DE RENDIMIENTO ECONÓMICO. Bateman A. M. 5a Edición, Ediciones Omega S. A. Barcelona (1978) 571-576.
- (8) Datos proporcionados por INEGI a SEMIP.
- (9) FLOTATION. Aplan F. S. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Kirk Othmer, 3a Ed., V 10 (1980) 523-547.
- (10) FLOTATION. Glembofskii, V. A., Klassen V. I., Plaksin I. N. 2a Edición, *Primary Sources*. New York (1972).

- (11) A REVIEW OF SPECTROSCOPIC TECHNIQUES APPLIED TO THE STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN MINERALS AND REAGENTS IN FLOTATION SYSTEM. Giesekke, G. W. *Int. J. Miner. Process.*, 11 (1983) 19-56.
- (12) MINERAL CHEMISTRY OF METAL SULPHIDES Vaughan, D. J. (1980) 315-349.
- (13) THE ELECTROCHEMISTRY OF SULFIDE MINERALS. Peters E. TRENDS IN ELECTROCHEMISTRY. Bockris (1977) 267-302.
- (14) ELECTROCHEMISTRY OF SULFIDE FLOTATION. Woods, R. A., Gaudin A. M. Memorial Volume AIME. New York (1976) 298-333.
- (15) REACTIONS BETWEEN THIOL REAGENTS AND SULPHIDE MINERALS. Poling, G.W., Gaudin A. M. Memorial Volume AIME. New York (1976) 334-363.
- (16) DESARROLLO DE LA TEORÍA DE LA FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS. Fleming G. M., Kitchener J.A. *Nature* 24 (1965) 101-105.
- (17) MINERAL FLOTATION. Woods, R. COMPREHENSIVE TREATISE ON ELECTROCHEMISTRY. Bockris (1980) 571-595.
- (18) ETHYLXANTHATE ADSORPTION ONTO GALENA AND SPHALERITE. Anaud, M., Partyka, S., Cases J. M. *Colloids and Surface*, 37 (1989) 235-244. Elsevier.
- (19) STABILITY OF THE AMYLXANTHATE ION AS FUNCTION OF pH; MODELLING & COMPARISON WITH THE ETHYLXANTHATE ION. De Donato, P., Cases, J. M., Kongolo, M., Cartier, A., Rivail, J.L. *Int. J. Miner. Process.*, 25 (1989) 1-16. Elsevier.
- (20) THE CHEMISTRY OF ACTIVATION, DEACTIVATION AND DEPRESSION IN THE FLOTATION OF ZINC SULFIDE. Finkelstein, N. P., Allison, S. A. *Flotation of zinc sulfide*. Gaudin, A. M. (1976) 414-451.
- (21) DIELECTRIC STUDY OF ACTIVATION AND DEACTIVATION OF SPHALERITE BY METALLIC IONS. Bessiere, J., Chlihi, K., Thiebaut, J. M., Roussy, G. *Int. J. Miner. Process.*, 28 (1990) 1-13. Elsevier.

- (22) XANTHATE ADSORPTION ON SELECTED SULFIDES IN THE VIRTUAL ABSENCE AND PRESENCE OF OXYGEN, Part. 1. Fuerstenau, M. C., Natalie, C. A., Rowe, R. M. *Int. J. Miner. Process.*, 29 (1990) 89-98. Elsevier.
- (23) XANTHATE ADSORPTION ON SELECTED SULFIDES IN THE VIRTUAL ABSENCE AND PRESENCE OF OXYGEN, Part. 2. Fuerstenau, M. C., Mishra, M., Palmer, B. R. *Int. J. Miner. Process.*, 29 (1990) 111-119. Elsevier.
- (24) EFFECT OF DISSOLVED LEAD IONS ON THE ETHYLXANTHATE ADSORPTION ON SPHALERITE IN WEAKLY ACIDIC MEDIA. Popov, Vicinic, Strojek, Denca. *Int. J. Miner. Process.* 27 (1989) 51-62. Elsevier.
- (25) FLOATABILITY AND ADSORPTION OF ETHYLXANTHATE ON SPHALERITE IN AN ALKALINE MEDIUM IN THE PRESENCE OF DISSOLVED LEAD IONS. Popov, Vicinic, Strojek, *Int. J. Miner. Process.* 27 (1989). Elsevier.
- (26) FLOTATION OF SPHALERITE FROM PYRITE BY USE OF COPPER SULPHATE. Ghiani, Satta, Barbaro. *Reagents in the Mineral Industry. Complex Sulfide Ores Conference. Ediciones Jones & Oblatt, Rome (1980) 89-93.*
- (27) DETERMINATION OF CONCENTRATION OF XANTHATE AND PRODUCTS OF ITS DECOMPOSITION IN SOLUTIONS FOR FLOTATION OF SULFIDES ORES. Kowal, A., Haber, J., Niewiara, R. *Reagents in the Mineral Industry. Complex Sulfide Ores Conference. Ediciones Jones & Oblatt, Rome (1980) 53-56.*
- (28) THE DEPRESSION OF SPHALERITE AND PYRITE BY BASIC COMPLEXES OF COPPER AND SULFHYDRYL FLOTATION COLLECTORS, Steining J. *Society of Mining, March (1968) 34-42.*
- (29) FINELY DISEMINATED COMPLEX SULPHIDE ORES. Cases, J. M. *Complex Sulfphide Ores Conference. Ediciones Jones & Oblatt, Rome (1980) 234-247.*
- (30) STUDIES ON THE FLOTATION OF SULPHIDES I. THE EFFECT OF Cu(II) IONS ON THE FLOTATION OF ZINC SULPHIDES. Baldwin, D.A., Manton, M. R., Pratt, J. M., Storey, M. J. *Int. J. Miner. Process.*, 6 (1979) 173-192. Elsevier.

- (31) COLLECTORLESS FLOTATION OF CHALCOPYRITE AND SPHALERITE ORES BY USING SODIUM SULPHIDE. Yoon. *Int. J. Miner. Process.*, 8 (1981) 31-48. Elsevier.
- (32) EFFECT OF SURFACE OXIDATION AND IRON CONTENTS ON XANTHATE IONS ADSORPTION ON SYNTHETIC SPHALERITES. Seczypa, Soleciki, Komosa. *Int. J. Miner. Process.*, 7 (1980) 151-157. Elsevier.
- (33) ACTIVATION OF SPHALERITE WITH LEAD IONS IN THE PRESENCE OF ZINC SALTS. Fuerstenau D. W., Metzger P. H. *AIME Transaction*. 217, 119-123 (1960).
- (34) ACTIVATION AND DEACTIVATION STUDIES WITH COPPER ON SPHALERITE. Gaudin, A. M., Fuerstenau, D. W., Mao, G. W. *Min. Engng.*, 1 (1959) 430-436.
- (35) STUDY OF SEPARATION OF GALENA FROM SPHALERITE IN FLOTATION OF COMPLEXES ORES BY A SULPHATION-FLOTATION METHOD. Nakashiro, Yotsumoto. *Complex Sulphides Ores Conference Ediciones Jones & Oblatt, Rome* (1980).
- (36) KINETICS AND MECANISMS OF THE NON-OXIDATIVE DISSOLUTION OF SPHALERITE. Rundwell, Verbaan. *Hydrometallurgy*, 17 (1987) 369-384.
- (37) NATURAL ACTIVATION OF SPHALERITE AND POSSIBLE DEACTIVATION WITH TIOSULPHATE AND SULPHITE. Krogh, S. R. (*I. M. M.*) 248 (1979) C44-C50.
- (38) OXYGEN REDUCTION ON SULPHIDE MINERALS III. Rand. *J. Electroanalytical Chem.* 83 (1977) 19-32.
- (39) ELECTROCHEMICAL STUDY OF SPHALERITE ACTIVATION AND DEACTIVATION IN A COMPLEXING MEDIUM: ROLE OF POTENCIAL. Bessièrè, J., Bernarconi, P. *Reagents in the mineral industry (IMM) Complex Sulphide Ores Conference. Ed. Jones & Oblatt, Rome* (1984) 291-294.

(40) FORMATION AND RECOGNITION OF ALKYLXANTHYL THIOSULPHATES IN SULPHIDE ORE FLOTATION LIQUORS. Jones, Woodsock. Int. J. Miner. Process. 8 (1981) 125-145.

(41) ELECTROKINETICA Y EL POTENCIAL ZETA. Herrera Urbina (sin publicar).

(42) PRINCIPLES OF MINERAL DRESSING. Gaudin, A. M. McGraw Hill, New York (1939) 318-423.

(43) ATLAS D'EQUILIBRES ELECTROCHIMIQUES. Pourbaix, C. Gauthier, Paris (1963).

(44) QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA. Burriel, F., Arribas, S. 13a Ed. Paraninfo, Madrid (1989) 866.

(45) QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA. Vogel, A. 6a Ed. Kapeluz, Buenos Aires (1979) 477.