

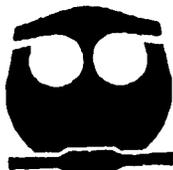


149
Res.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DE LA OXIDACION DE LA BLENDA POR EL HIPOCLORITO
DE SODIO. APLICACION A LA FLOTACION CON LOS
COLECTORES TIPO XANTATO**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A:
SABRINA MARIA VELASCO RAMIREZ**



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

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

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Analítica y Departamento de Ingeniería
Química Metalúrgica,

Facultad de Química. U.N.A.M.

Asesor del Tema: José L. González Ch.
Dr. José Luz González Chávez

Supervisor Técnico: Rosa E. Rivera
Dra. Rosa Elva Rivera Santillán

Sustentante: Sabrina
Sabrina Márta Velasco Ramírez

Esta tesis esta dedicada a mis papas, porque gracias a todo su amor y apoyo este ciclo de mi vida llega a un feliz término

A Erick, por todo su apoyo, y para que este pequeño documento le sirva de estímulo para continuar con sus estudios.

A Alejandro: Por llenar mi vida.

A Aida, por ser para mí más que una amiga.

A Cecy y Pera: Por su amistad incondicional.

A José Luz y Rosa Elva, por ser excelentes maestros y amigos, y por ayudarme a hacer realidad este proyecto.

A: David Díaz: Por su gran amistad y por ser un pilar importante en mi desarrollo profesional.

A todos mis compañeros con los que compartí momentos inolvidables.

Y Finalmente esta tesis es pequeño pago a la Facultad de Química y a la Universidad, a quienes les debo mi formación profesional

1.- INTRODUCCION.	1
1.1- JUSTIFICACION.	1
1.2.- OBJETIVOS.	4
2.- GENERALIDADES.	5
2.1.- PROCESO DE FLOTACION.	5
2.2.- ANGULO DE CONTACTO Y FLOTABILIDAD.	7
2.2.1- HUMECTACION.	7
2.2.2.- ANGULO DE CONTACTO.	7
2.3.- POTENCIAL ELECTROKINETICO.	8
2.3.1.- CARGA SUPERFICIAL.	8
2.3.2.- DOBLE CAPA ELECTRICA.	10
2.3.3.- CALCULO DEL POTENCIAL ZETA POR MICRO - ELECTROFORESIS.	12
2.4.- COLECTORES.	14
2.4.1.- XANTATOS.	15
2.5.- BLENDA.	16
2.5.1.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.	16
2.5.2.- USOS.	18
2.6.- ZINC.	18
2.6.1.- PROPIEDADES.	18
2.6.2.- PRESENTACIONES Y APLICACIONES COMERCIALES.	19
2.6.3.- ASPECTOS ECONOMICOS.	21
2.6.3.1.- PRODUCTORES.	21
2.6.3.2.- VALOR Y VOLUMEN DE LA PRODUCCION.	22
2.6.3.3.- PERSPECTIVAS.	24
3.- ANTECEDENTES.	26
3.1.- ACTIVACION DE LA BLENDA.	26
3.1.1.- ACTIVACION CON Ag^+	26
3.1.2.- ACTIVACION CON Pb^{2+}	27
3.1.3.- ACTIVACION CON Cu^{2+}	28
3.2.- PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD.	31
3.3.- DESACTIVACION DE LA BLENDA.	31
3.3.1.- DESACTIVACION EN PRESENCIA DE Ag^+	31
3.3.2.- DESACTIVACION EN PRESENCIA DE Pb^{2+}	32
3.3.3.- DESACTIVACION EN PRESENCIA DE Cu^{2+}	32
3.4.- EFECTO DE LA OXIDACION EN LA FLOTACION DE LA BLENDA.	33
3.5.- FLOTACION DE MINERALES COMPLEJOS.	34

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.	37
4.1.- ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION.	37
4.2.- CARACTERISTICAS ELECTROKINETICAS. MEDICION DEL POTENCIAL 'ZETA'	39
4.3.- PRUEBAS DE FLOTACION.	40
4.4.- TURBIDIMETRIA.	42
5.- RESULTADOS Y DISCUSION.	44
5.1.- ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION.	44
5.2.- POTENCIAL ELECTROKINETICO.	46
5.3.- FLOTACION.	53
5.3.1.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL HIPOCLORITO DE SODIO EN LA FLOTACION DE LA BLENDA	53
5.3.2.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL AMIL XANTATO DE POTASIO EN LA FLOTACION DE LA BLENDA OXIDADA	57
5.3.3.- INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE SULFATO DE ZINC EN LA FLOTACION DE LA BLENDA.	59
5.4.- TURBIDIMETRIA.	61
6.- CONCLUSIONES.	62
6.1- TRABAJOS FUTUROS.	63
7.- BIBLIOGRAFIA.	64

1.- INTRODUCCION.

1.1.- JUSTIFICACION.

Dentro del campo de la metalurgia extractiva, existen diversos procesos tanto físicos como químicos que buscan la obtención de un metal a partir de su mineral. La flotación es una de las primeras etapas encaminadas a lograr este fin, proveyendo un concentrado mineral adecuado para alimentar eficientemente a operaciones subsecuentes tales como procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos.

El proceso de flotación tiene como principal objetivo, seleccionar y concentrar mediante tratamientos fisicoquímicos los minerales considerados más valiosos, y está caracterizado por una separación sólido-sólido. Estrechamente relacionados al proceso de flotación, se encuentran los fenómenos de activación y depresión de los minerales, estos fenómenos se logran adicionando reactivos que poseen la capacidad de modificar las características superficiales de los minerales, confiriéndoles un carácter hidrófobo o hidrófilo, según se requiera.

En la medida que son explotados los yacimientos minerales, el grado de complejidad de los mismos aumenta, lo cual complica y encarece la purificación de los minerales deseados. Por ello es necesario invertir en nuevas investigaciones que permitan encontrar reactivos menos tóxicos y que logren una mayor selectividad y eficiencia en el proceso a un menor costo. Actualmente la flotación es uno de los procesos económicamente más viables para llevar a cabo estas separaciones aunque presenta ciertas deficiencias.

A pesar de la extraordinaria versatilidad e importancia económica que presenta la flotación, nunca ha despertado un gran interés general, por lo que el conocimiento sobre el tema es relativamente limitado. Esta falta de interés se debe en gran medida a la lejanía entre las instalaciones de flotación y los lugares de extracción del mineral.

Por otra parte el proceso de flotación como operación unitaria, no ha sido el resultado de investigaciones básicas, sino que se ha desarrollado a través de los años por métodos empíricos, por consiguiente las técnicas de flotación se manejan como "recetas" específicas para cada uno de los minerales.

La blenda (ZnS) es un mineral sulfurado de zinc, que en numerosas ocasiones se presenta asociada con otros minerales formando menas complejas, por tal motivo es necesario purificarla mediante un proceso de flotación. Este proceso consiste en la activación y desactivación de la misma o de los minerales que la acompañan. Para activar y desactivar a la blenda, se emplean típicamente sulfato de cobre ($CuSO_4$) y cianuro de sodio ($NaCN$) respectivamente, sin embargo estos reactivos son caros y en particular, el cianuro de sodio es tóxico. La importancia de la purificación de la blenda radica en su uso como materia prima en la obtención del zinc. El zinc tiene una fuerte repercusión económica debido al gran número de aplicaciones que se le dan, las cuales son difícilmente sustituibles como en el caso del galvanizado. Así, se espera que el impulso del zinc en el mercado se refleje también directamente sobre la economía de la blenda.

El presente trabajo pretende demostrar que el hipoclorito ($NaClO$) puede ser un reactivo alternativo para la activación de la blenda a través de su oxidación. Aunque clásicamente se tiene la idea de que la oxidación tiene un efecto depresor sobre los minerales sulfurados, algunos autores [36, 51, 55, 56,] han reportado que es posible lograr una buena recuperación de la blenda cuando ésta contiene cierto porcentaje de saturación de oxígeno.

Este trabajo puede ser dividido en tres partes:

1.- La parte teórica que consta de:

- Los conceptos básicos para comprender el proceso de flotación.
- Características, propiedades e importancia de la blenda.
- Importancia económica del zinc.
- Estudio y evaluación de trabajos previos relacionados con la flotación de la blenda.

2.- La parte experimental que consta de:

- Descripción de los métodos empleados y del desarrollo experimental, que incluyen; determinación del potencial electrocinético, polarografía, turbidimetría y flotación.
- Análisis de los resultados obtenidos experimentalmente.

Y finalmente en la última parte se presentan las conclusiones.

1.2.- OBJETIVOS.

- Demostrar que el hipoclorito (NaClO) puede ser un reactivo alternativo para la activación de la blenda a través de su oxidación.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de la blenda en presencia de hipoclorito de sodio.
- Constatar mediante determinaciones electrocinéticas los cambios sufridos por la superficie del mineral.
- Estudiar el efecto de la concentración de oxidante y de colector empleados sobre la flotabilidad de la Blenda.

2.- GENERALIDADES.

2.1.- PROCESO DE FLOTACION.

El proceso de flotación comenzó a tomar fuerza a mediados del siglo pasado y se ha venido desarrollando hasta la fecha de una manera empírica. Debido a su relativa eficiencia a un bajo costo, actualmente es el método de separación de minerales más empleado en la industria. Su principal objetivo es seleccionar y concentrar mediante tratamientos fisicoquímicos los minerales considerados más valiosos.

La forma más usual de flotación de minerales, es la flotación con espuma, la cual se logra haciendo pasar una corriente de aire a través de una suspensión en agua de la pulpa de mineral (previamente tratada). Las partículas que tienen afinidad por las burbujas de aire se adhieren a éstas, subiendo a la superficie donde son recolectadas, quedando así en el seno de la solución el material no deseado.

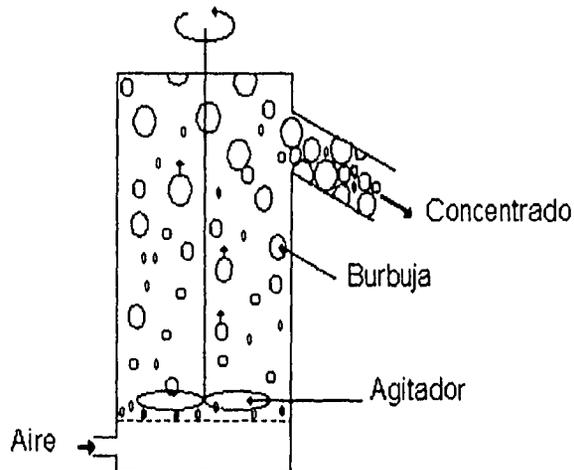


Fig 1. Representación del proceso de flotación en columna

El rasgo característico de la flotación es que la separación depende de la humectabilidad o hidrofobicidad relativa de las superficies minerales. La mayoría de los minerales presentan una naturaleza hidrofílica, por lo cual al contacto con el agua son humectados, impidiendo llevar a cabo el proceso de flotación. Para que las partículas se adhieran a las burbujas de aire, es necesario modificar sus características superficiales, confiriéndoles un carácter hidrofóbico. Esto se logra mediante la adición de un compuesto orgánico hidrosoluble heteropolar llamado colector, el cual mediante una adsorción química o física forma una superficie que cubre al mineral de manera selectiva. Esta selectividad se logra mediante la acción de otros reactivos de flotación modificadores de las características superficiales del mineral, dichos reactivos son clasificados en:

- Depresores: Mantienen en el fondo de la celda a los minerales que no se desea concentrar. Permiten la separación de dos minerales cuando ambos se comportan similarmente en presencia de reactivos de flotación.
- Modificadores: Tienen como objetivo proporcionar un medio adecuado para que el mineral pueda ser flotado en forma eficiente. Son muy usados para modificar la acción del colector, ya sea para intensificar o reducir el efecto sobre la superficie del mineral, por lo que los modificadores fomentan la selectividad hacia ciertos minerales.
- Activantes: Se utilizan para reactivar químicamente la superficie del mineral después de que éste ha sufrido una depresión.
- Espumantes: Tienen como función dar resistencia a la burbuja de aire para que en su trayectoria desde el seno de la solución hasta la superficie de la celda, soporte el mineral o flotador. Actúa como un medio de separación para segregar y remover las partículas minerales valiosas de las partículas de ganga.

2.2.- ANGULO DE CONTACTO Y FLOTABILIDAD.

2.2.1.- HUMECTACION.

Se puede decir que la humectación en los sólidos ocurre fácilmente si la atracción mutua entre los átomos (o iones) del sólido y las moléculas del líquido es mayor a la atracción entre las propias moléculas de líquido. No existirá humectación en el caso contrario, esto es si las fuerzas de atracción entre el líquido y sólido son menores a las de autocohesión del líquido.

2.2.2.- ANGULO DE CONTACTO.

La flotabilidad de los minerales depende en gran medida de la humectación que poseen en agua. Debido a que la mayoría de los minerales sufren humectación por la fase acuosa, es necesario agregar un agente colector que ayude a remplazar la interfase mineral - líquido por la interfase mineral - gas. Cuando una partícula mineral se adhiere a una burbuja, en el punto de contacto gas - sólido - líquido, se determina la formación de un ángulo interfacial de humectación o ángulo de contacto finito θ . El ángulo de contacto θ es una medida de la humectación de los sólidos y nos permite evaluar en forma indirecta la flotabilidad de un mineral así como la eficiencia de adsorción del colector sobre la superficie del mineral.

La condición termodinámica general para que exista el contacto entre las tres fases presentes en los sistemas de flotación, está definida por la *ecuación de Young*, (ecuación 1).

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

Donde:	Tensión Interfacial
γ_{s-g}	Sólido - Gas
γ_{s-l}	Sólido - Líquido
γ_{l-g}	Líquido - Gas

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

$$W_{S-G} = \gamma_{S-L} + \gamma_{L-G} - \gamma_{S-G} \quad (2)$$

$$W_{S-G} = \gamma_{L-G} (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

Considerando constante γ_{L-G} para las concentraciones de colector empleadas se tiene que al aumentar el valor de θ , la energía de adhesión (W_{S-G}) aumenta, disminuyendo la humectación del sólido, trayendo ésto como consecuencia una mayor flotabilidad.

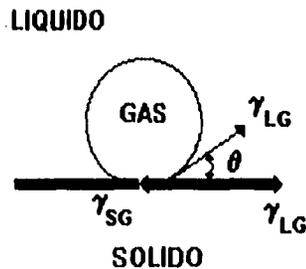


Fig 2. Angulo de contacto $\theta < 90^\circ$

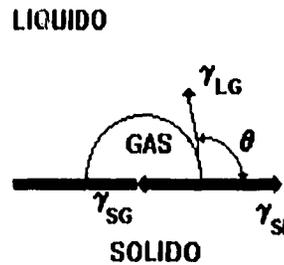


Fig 3. Angulo de contacto $\theta > 90^\circ$

2.3.-POTENCIAL ELECTROKINETICO.

2.3.1.- CARGA SUPERFICIAL.

En contacto con un medio acuoso todo mineral desarrolla una carga superficial debida a la distribución desigual de cargas eléctricas entre las dos fases. El tener conocimiento de este fenómeno, permite seleccionar el tipo de reactivo que favorezca la fisisorción o quimisorción sobre un mineral determinado. En el proceso específico de la flotación, el saber el tipo y forma en los cuales el mineral adquiere carga superficial facilita la selección del reactivo más adecuado para realizar este proceso.

El número de cargas superficiales dependerá de la concentración de iones en solución, de su naturaleza y de las características del sólido.

La carga eléctrica puede ser generada sobre una superficie sólida mediante diversos mecanismos.

- 1) Interacción química específica: La interacción química específica entre las especies superficiales y el soluto o el solvente (agua) es llamada quimiadsorción. Estas interacciones incluyen reacciones con la fase acuosa de las especies superficiales, seguidas por una disociación. Ejemplos típicos de esta interacción ocurren en óxidos, silicatos y sales semisolubles.
- 2) Disolución preferencial de iones superficiales: Básicamente esto ocurre con sólidos iónicos univalentes, los cuales deben tener igual distribución de aniones y cationes sobre sus planos de ruptura. Los iones con energía de hidratación más negativa tienden a hidratarse más y dejar a la superficie con un exceso del ion opuesto, de tal manera que el signo de la superficie cargada se establezca.
- 3) Substitución en la red cristalina: Mecanismo en el cual un ion de cierto elemento substituye a otro en la red, siendo éste el responsable de la diferencia en las características eléctricas encontradas.

Existen otros mecanismos de generación de carga que a continuación se enumeran.

- 4) Polarización de la interfase por la aplicación de un potencial de una fuente externa; por ejemplo polarización de metales tales como el mercurio.

- 5) Ionización de grupos de superficie; por ejemplo, látex de poliestireno carboxilado.
- 6) Adsorción específica de iones con afinidad por la superficie; por ejemplo, adsorción de surfactantes iónicos en la interfase aceite / solución acuosa.

2.3.2.- DOBLE CAPA ELECTRICA.

Una vez que la superficie del mineral ha adquirido una carga y un potencial determinado, éstos son compensados por una distribución de carga igual en la fase acuosa, buscando una neutralidad eléctrica.

En respuesta a esta carga superficial, los iones de carga opuesta "contra-iones" son atraídos electrostáticamente hacia la superficie del sólido, intentando minimizar la carga neta sobre ésta, formando una capa rígida circundante a la superficie del mineral conocida como *capa de Stern*. A su vez, otros contra-iones son atraídos aún por la superficie del mineral pero rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones de la misma carga que compiten por acercarse a la superficie, teniendo como resultado la formación de una capa difusa de "contra-iones" llamada *capa difusa o capa de Gouy*.

Se establece un equilibrio dinámico entre los contra-iones y los "co-iones" (iones de la misma carga que la superficie), que rodean la partícula de mineral. Los contra-iones se encuentran en alta concentración cerca del mineral, disminuyendo gradualmente con la distancia, por su parte los co-iones disminuyen en concentración conforme se acercan a la superficie. Fig4.

Se conoce como densidad de carga a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos, ésta es mayor cerca de la partícula cargada pero decrece gradualmente a cero, conforme se igualan las concentraciones de iones contrarios. Fig 5.

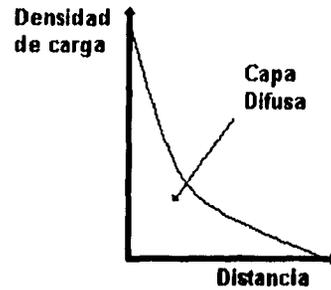
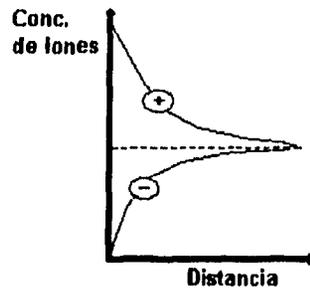


Fig 4. Variación en la concentración de iones Fig.5. Variación de densidad de carga

De manera general se considera que la Doble Capa Eléctrica está constituida por dos regiones: Una superficie rígida con carga formada por los contra-iones de la capa de Stern, y una capa difusa de iones distribuidos por la acción resultante de fuerzas eléctricas y movimiento térmico al azar.

La diferencia de potencial entre la superficie del mineral y la solución es conocida como el potencial total de la doble capa. El Potencial Zeta o Potencial electrocinético, puede ser definido como la diferencia de potencial del plano de corte entre la capa de Stern y la capa difusa.

El Potencial Zeta controla la estabilidad de sistemas coloidales así como la naturaleza y magnitud de los procesos de adsorción de especies iónicas. Se puede variar el potencial Zeta controlando los procesos de adsorción, ya sea cambiando la actividad de los iones determinantes del potencial o identificando las condiciones a las que los iones inorgánicos y orgánicos pueden adsorberse específicamente en la superficie, razón por la cual este potencial es una herramienta importante para el mejor entendimiento de los mecanismos de interacción en la interfase mineral - solución acuosa. Fig 6.

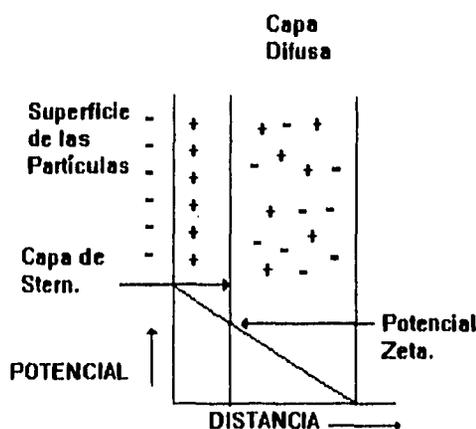


Fig 6. Modelo de la doble capa eléctrica

2.3.3.- CALCULO DEL POTENCIAL ZETA POR MICRO - ELECTROFORESIS.

Existen varios métodos para determinar el potencial zeta, sin embargo los métodos basados en fenómenos electrocinéticos tienen la gran ventaja de ser determinaciones relativamente rápidas evitando con esto interferencias del medio sobre la superficie del sólido.

La movilidad electroforética se obtiene midiendo la velocidad de una partícula en suspensión cuando se aplica una diferencia de potencial específica bajo diferentes valores de pH. La movilidad es positiva si la partícula se mueve hacia el potencial menor y negativa en el caso contrario.

La micro - electroforesis es una técnica para observar con la ayuda de un microscopio la electroforesis de partículas individuales.

El potencial electrocinético se relaciona con la movilidad electroforética mediante la *ecuación de Smoluchowsk*.

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

Donde:

V = Movilidad electroforética.

D = Constante dieléctrica.

ζ = Potencial electrocinético o potencial Zeta.

p = Diferencia de potencial.

η = Viscosidad.

Esta expresión tiene las siguientes restricciones:

- La partícula debe estar aislada en el líquido.
- El valor de la conductancia debe ser pequeño .
- Cabe señalar que esta relación es válida cuando el tamaño de las partículas es pequeño (inferior a 10 μm).

2.4.- COLECTORES.

Los colectores son moléculas o iones orgánicos que se adsorben en la superficie del mineral para darle a ésta un carácter hidrofóbico, ya sea por reacción química con los iones de la superficie del mineral (quimiadsorción), o bien por atracción electrostática (fisisorción).

Estos reactivos poseen una estructura heteropolar (polar-no polar), donde el grupo polar es un radical activo generalmente inorgánico y químicamente soluble en agua, el cual constituye la parte de la molécula que se adsorbe sobre la superficie del mineral, en tanto que la parte no polar corresponde a una cadena hidrocarbonada que se orienta hacia el seno de la solución impartiendo características hidrofóbicas al mineral.

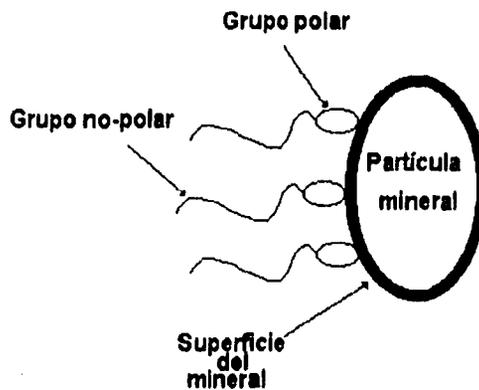


Fig 7. Acción del colector sobre el mineral

Los colectores se dividen en aniónicos y catiónicos según la carga del ion que es repelente al agua.

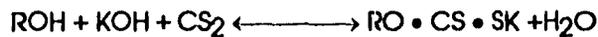
- Los colectores aniónicos son los más empleados en la mayoría de las operaciones actuales debido a su gran selectividad y fuerte enlace. Entre los colectores aniónicos destaca el uso de los xantatos.

Los colectores catiónicos comprenden las sales de amonio cuaternarias con grupos piridinio, quinolinio y sulfonio.

2.4.1.- XANTATOS.

Los xantatos son los colectores más ampliamente usados en la flotación de minerales sulfurados, perteneciendo éstos al grupo sulfhidrico (basados en azufre bivalente).

De forma general, estos colectores se preparan haciendo reaccionar una base fuerte, un alcohol y bisulfuro de carbono.



En donde:

R: Representa al radical orgánico, alquilo o aril.

Los xantatos comúnmente más empleados en la industria son el etílico, isopropílico, isobutílico, amílico y hexílico, ya sea en forma de sal de sodio o de potasio.

Al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada del xantato aumenta su adsorción sobre la superficie mineral, trayendo como consecuencia un incremento en su poder colector. Sin embargo, al mismo tiempo que incrementa su poder colector, su selectividad disminuye.

En solución acuosa los aniones xantato pueden ser oxidados a dixantógeno por el oxígeno de la solución o por agentes oxidantes tales como Cr_2O_7 , MnO_4^- , IO_3^- , H_2O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , HClO . A medida que la longitud de la cadena hidrocarbonada aumenta, el xantato es más fácilmente oxidable. La importancia de la oxidación del xantato, ROCS_2^- a dixantógeno (dixantato) $(\text{ROCS}_2)_2$ radica en el hecho de que esta última especie ha sido reportada por algunos autores como la responsable de la flotación de algunos minerales sulfurados. Las especies dixantógeno no son estables arriba de un pH de 10.5

Los xantatos en solución acuosa también pueden sufrir hidrólisis, esto último depende únicamente del pH y de la concentración en solución de los mismos. En medio ácido se descomponen, cuando el valor de pH disminuye y la temperatura aumenta, obteniéndose como principales productos de la

descomposición disulfuro de carbono (CS_2) y su alcohol correspondiente (ROH). Autores como P. De Donato, J.M. Cases et al [53] realizaron estudios sobre la cinética de la descomposición de los xantatos en función del pH, encontrándose que la velocidad más rápida de descomposición se presenta a pH's menores a 3. Otros autores reportan que el rango de estabilidad de los xantatos se encuentra entre pH = 8 y pH = 13 [12].

2.5.- BLENDA.

2.5.1.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.

La Blenda (nombre que le dieron los Alemanes por su brillo y por el deslumbramiento "Blendung", que producía reducida a metal blanco), también conocida como esfalerita, presenta una estructura semejante a la del diamante, con la mitad de los átomos de carbono remplazados por zinc (Zn), y la otra mitad por azufre (S). Sus cristales pertenecen al sistema tetraédrico regular, aunque en ocasiones suelen ser dodecaédricos, cúbicos o presentarse como masas epáticas y laminares Fig 8. La dureza de esta estructura varía entre 3 y 4.

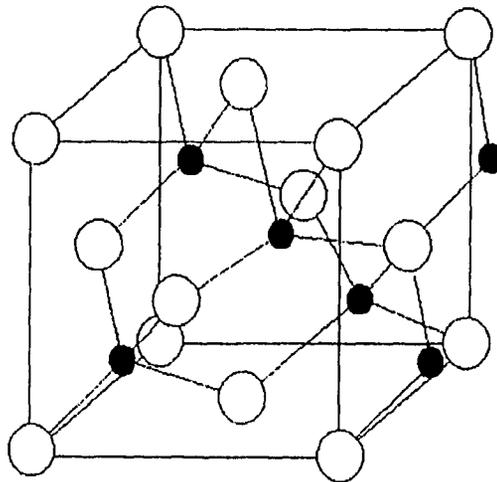


Fig 8. Estructura cristalina de la blenda

El mineral puro tiene una composición de 67% de zinc y 33% de azufre (ZnS), generalmente contiene impurezas de hierro (Fe) (como FeS), en una proporción que depende de la temperatura y de la química de sus alrededores, pudiéndose encontrar hasta un 50% en mol de éste. Se ha encontrado además en este mineral cadmio (Cd), galio (Ga), indio (In), mercurio (Hg), talio (Tl) y estaño (Sn), así como indicios de antimonio (Sb), plomo (Pb), cobre (Cu), manganeso (Mn), plata (Ag) y bismuto (Bi).

La blenda pura es incolora, y verde casi pura, normalmente varía de un color amarillo castaño a negro, oscureciéndose con el aumento del contenido de hierro.

Es una sustancia ópticamente anormal, deja pasar bastante bien los rayos X y conduce mal la electricidad debido a su poder dieléctrico.

Aunque alcanza la incandescencia a los 600°C, el sulfuro de zinc puro tiene un punto de fusión muy elevado el cual se abate con el incremento de hierro en su composición. A una temperatura de 1200°C y al cabo de mucho tiempo, se volatiliza totalmente. A la temperatura de 800 a 850°C desprende hidrógeno (H₂), nitrógeno (N₂) y óxido carbónico.

La blenda se oxida con mayor facilidad que la galena (PbS); en el aire húmedo y entre 50 y 300°C con mayor dificultad que la pirita (FeS₂). De 150° a 200°C forma ácido sulfhídrico con el agua. El ácido clorhídrico la disuelve con dificultad con desprendimiento de ácido sulfhídrico, en tanto que el ácido nítrico concentrado la disuelve fácilmente con desprendimiento de azufre, y se descompone casi totalmente cuando es evaporada con ácido sulfúrico concentrado. En disolución con dicromato de potasio produce un desprendimiento débil de ácido sulfhídrico.

Un conocedor de minerales puede reconocer de primera instancia a la blenda por sus siguientes características:

- Baja flotabilidad.
- Exfoliación perfecta, y
- Brillo no metálico y resinoso.

2.5.2.- USOS.

La blenda es la mayor proveedora de zinc en todo el mundo, siendo éste su uso principal.

También es una fuente importante de cadmio, galio, indio y germanio.

En algunos países donde no poseen yacimientos de azufre, se utiliza la blenda para generar ácido sulfúrico y sulfhídrico.

2.6.- ZINC.

Como se mencionó anteriormente tanto la demanda nacional como internacional de zinc, repercuten de manera directa en el mercado de la esfalerita, por lo que es prudente mostrar un panorama general de dicho metal.

2.6.1.- PROPIEDADES.

Símbolo Químico	Zn
Número atómico	30
Peso atómico	65.38
Densidad (a 25 °C)	7.133 g/cm. ³
Punto de fusión	419.5 °C
Punto de ebullición (1 atmósfera)	907 °C
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	3.97 E ⁻⁶ por °C
Conductividad térmica (a 18 °C)	0.27 cal/cm., °C, s
Módulo de elasticidad	704,000 a 1,409,000 Kg./cm. ²
Tensión superficial (edo. líquido)	750-0.09 dinas/cm.
Resistividad eléctrica (a 20 °C)	5.92 microohmios/cm.
	Dúctil y maleable
	Susceptible de alea

2.6.2.- PRESENTACIONES Y APLICACIONES COMERCIALES.

El zinc comercialmente se puede presentar como:

- En lingotes, puro o aleado con aluminio (zamak) y cobre (latón).
- Lámina, cinta, barra, perfiles y alambre.
- Piezas moldeadas.
- Compuestos químicos (óxido, cloruro, carbonato, sulfato, etc.).

Las aplicaciones típicas de este metal son:

- Anodos: De sacrificio para protección catódica, para electrodeposición, para pilas húmedas.
- Fundición a presión: Partes de automóviles, aparatos domésticos y electrónicos.
- Galvanización: Recubrimientos sobre acero (lámina, cinta, tubería, alambre, tornillería, etc.).
- Pigmentos y pinturas.
- Papeles para copiado electrostático.
- Vulcanización de hule natural y sintético.
- Recipientes para cosméticos y cosméticos.
- Nutrición animal y vegetal.
- Conservación de madera.
- Medicinas.

Los rubros con mayor importancia son los siguientes:

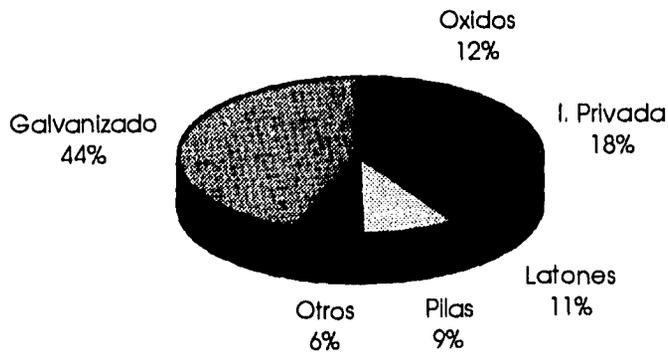


Fig 9. Aplicaciones en México 1980

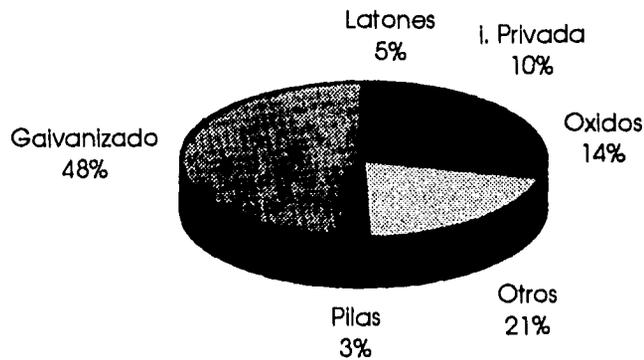


Fig 10. Aplicaciones en México 1990

Como se puede notar, las aplicaciones del zinc se han venido modificando con el tiempo.

La demanda del zinc depende fundamentalmente del galvanizado, se espera que más del 50% de la producción en México y en el mundo se destine a esta actividad, cuyos productos están dirigidos a los sectores de la construcción y automotriz.

2.6.3.- ASPECTOS ECONOMICOS.

2.6.3.1.- PRODUCTORES.

Los principales productores de zinc a nivel internacional son los siguientes:

- Canadá
- La ex Unión Soviética
- Estados Unidos
- Australia
- Perú
- México
- Japón.

En México entre los principales estados productores se encuentran:

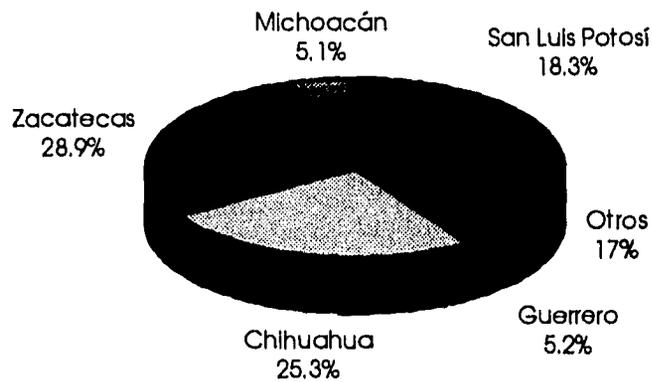


Fig 11. Principales estados productores de zinc en México.

Las principales ventajas comerciales que presenta el zinc, sobre los demás metales de su clase son que:

- No cuenta con productos que puedan sustituirlo en sus aplicaciones para galvanización y,
- Actualmente no existe la tecnología apropiada para el reciclado de piezas galvanizadas.

2.6.3.2.- VALOR Y VOLUMEN DE LA PRODUCCION.

Dentro de la industria minera en el periodo de Enero - Noviembre de 1993, el 91.4% del valor de la producción nacional fue aportado por el cobre, el zinc, la plata, el coque, el hierro, el carbón mineral, el plomo, el oro, la sal y el azufre, para el mismo periodo de 1992 dichos productos contribuyeron con el 90.6% lo que representa un aumento de 0.8% en la participación nacional.

A continuación se muestra gráficamente la variación en el valor de la producción de estos productos, para el mismo periodo (enero - noviembre).

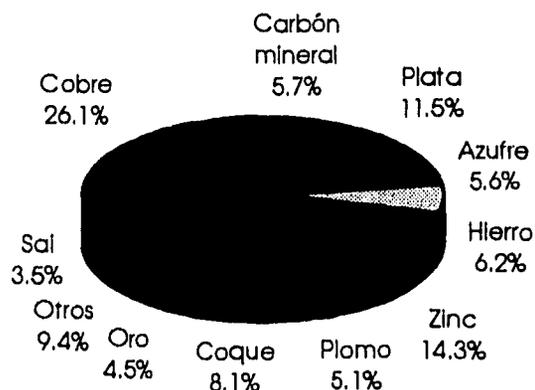


Fig 12. Participación porcentual en el valor de la producción nacional 1992

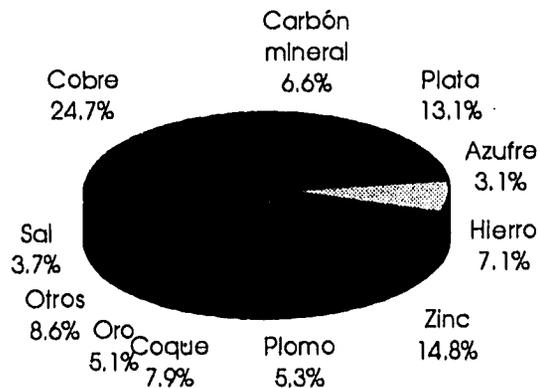


Fig 13. Participación porcentual en el valor de la producción nacional 1993

Como se puede observar el zinc presentó un aumento del 0.5% en su participación nacional.

En lo referente a la producción de este metal en México, en los últimos años se observa una tendencia ascendente, sin embargo este incremento se ha efectuado de una manera muy lenta.

VOLUMEN DE LA PRODUCCION DE ZINC EN MEXICO

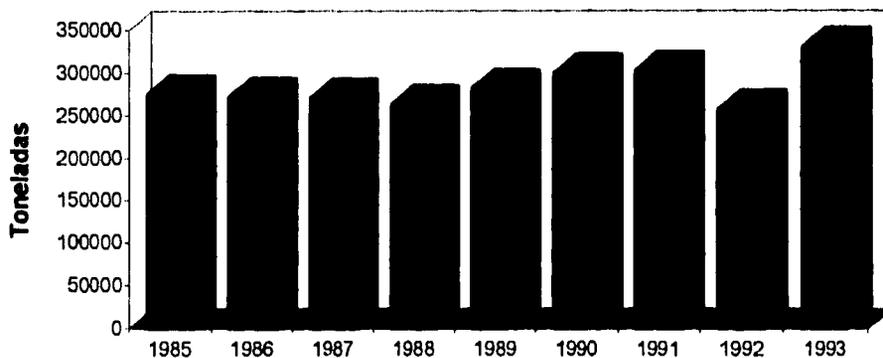


Fig 14. Volumen de la producción de zinc en México.

Del año de 1992 al año de 1993 se registró un incremento de la producción del 28.1%, presentando uno de los mayores porcentajes en su ramo.

VARIACION EN EL VOLUMEN DE LA PRODUCCION MEXICO (1992-1993)

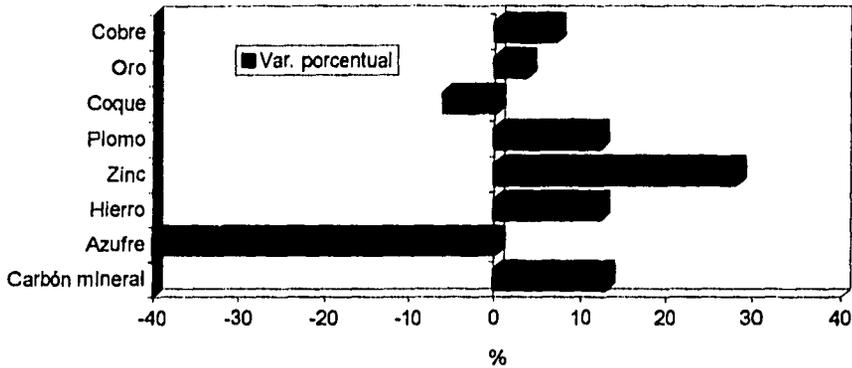


Fig 15. Variación en el volumen de la producción en México 1992 - 1993

Por otra parte, México ha mantenido y se espera que siga manteniendo la autosuficiencia en productos como plomo, zinc, magnesio, bismuto y cadmio, con exportación de excedentes del zinc, plata, azufre y plomo. Los excedentes del zinc se exportan principalmente a Estados Unidos, Centro América, América del Sur, Japón y Taiwán.

2.6.3.3.- PERSPECTIVAS.

Actualmente la industria mexicana se encuentra dividida en tres grandes grupos: Minería Privada, Minería Paraestatal y Pequeña y Mediana Minería. La primera se concreta principalmente en producción de metales preciosos y minerales industriales no ferrosos de alto valor, la industria paraestatal y la pequeña y mediana industria minera se han dedicado a producir principalmente estaño, tungsteno, barita, caolín, arenas, sílica y en menor cantidad oro, plata, plomo y zinc, entre otros.

Es importante darles impulso a la mediana y pequeña empresas mineras, las cuales se dedican entre otras actividades a la explotación y exportación del zinc, para cumplir con este objetivo Bancomext otorgó durante 1994 unos 18,000 millones de dólares en créditos para las empresas exportadoras, de los cuales el sector minero metalúrgico recibió el 14.6%. [29]

INVERSIÓN PROGRAMADA EN LA MINERÍA METALÚRGICA MILLONES DE DÓLARES					
CONCEPTOS	1990	1991	1992	1993	1994
Exploración	42.070	38.950	39.060	37.464	39.710
Nuevos Proyectos	157.645	158.970	150.225	173.625	857.890
incremento en la capacitación y mejora de eficiencia	190.553	165.395	148.407	117.084	718.669
Industrialización de metales	1.410	2.730	14.120	12.020	30.490
Conceptos varios	23.990	28.060	28.080	21.870	120.750
Sidermex materias primas	44.635	52.939	50.456	18.338	178.409
TOTAL	460.303	447.044	430.348	380.401	1945.91

Para finales de esta década se tienen diversos planes proyectados a la explotación del zinc en la república, entre dichos planes destacan los proyectos de:

- La Nubia
- La Purísima
- María Esther
- La Ciénega

Una vez analizado todo lo anterior y a pesar de la recesión que sufre el país, se espera una interacción importante en la producción de este metal para el desarrollo de actividades relacionadas con su uso, esto permitirá un flujo de sus precios de manera positiva y en consecuencia un mayor mercado para su materia prima principal: *La Blenda*.

3.- ANTECEDENTES.

3.1.- ACTIVACION DE LA BLENDA.

Es bien sabido que la blenda presenta baja flotabilidad ya sea sólo o con colectores tipo xantato, esto es debido a la existencia de un equilibrio entre su afinidad con el agua y con el aire [52], la no - flotación en presencia de colectores tipo xantato va de acuerdo con la carencia sustancial de sustracción del xantato de la solución por el mineral [49], por tales motivos es necesario someter a la blenda a un proceso de activación, el cual consiste en adicionar un ion metálico cuyo sulfuro metálico sea más estable y menos soluble que el sulfuro de zinc. Entre los iones metálicos que poseen esta propiedad se encuentran: Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} y Hg^+ .

El proceso de activación se lleva a cabo en la superficie del mineral, confiriéndole a éste nuevas características y propiedades relativas al sulfuro metálico del ion con el que haya sido activado [40, 65, 66].

El comportamiento de las blendas naturales varía sensiblemente según su origen, grado de pureza (contenido de hierro) [12, 57, 58, 59], y grado de oxidación [60, 61].

3.1.1.- ACTIVACION CON Ag^+

La blenda puede ser activada en solución acuosa con nitrato de plata, mediante la siguiente reacción:



debiendo mantener una relación de :

$$K = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Ag}^+] = 10^{26}$$

El sulfuro de zinc es disuelto en presencia de Ag^+ y la activación de la blenda es llevada a cabo formando una monocapa en la superficie mediante difusión de estado sólido, hasta alcanzar condiciones de equilibrio en el sistema. [32].

3.1.2.- ACTIVACION CON Pb^{2+}

Es muy común encontrar menas de blenda combinada con galena (PbS), en 1969 Mielczarki [62, 63] encontró que la blenda se autoactiva con los iones de Pb^{2+} contenidos en el mineral. El identificó la formación de una monocapa de plomo - etilxantato en la superficie de la esfalerita en los rangos de pH 4.8 - 5.7 y 7.6 - 8.2.

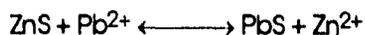
Popov et al [42, 43], apoyados en las técnicas de espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada, ultravioleta y potencial electrocinético encontraron que efectivamente el Pb^{2+} produce un incremento en la flotabilidad natural de la esfalerita y un efecto activador sobre la adsorción del etilxantato.

También encontraron que existen variaciones en la cinética de la activación dependiendo del pH.

El tiempo de activación en medio básico es mayor que en el medio ácido y dicha diferencia se debe al mecanismo de activación dependiente del pH. La recuperación de la flotación en medio ácido es mayor que en el medio básico.

Los mecanismos propuestos son los siguientes [37, 38]:

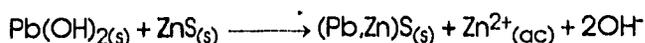
- Medio ácido:



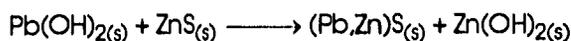
debiendo mantener una relación de:

$$K = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Pb}^{2+}] = 10^3$$

- Medio alcalino débil:



- Medio alcalino fuerte:



3.1.3.- ACTIVACION CON Cu^{2+}

El reactivo tradicionalmente más empleado para activar a la blenda, es el sulfato de cobre (CuSO_4). El efecto activador es explicado mediante el siguiente equilibrio:



Probablemente la evidencia más determinante de la reacción fue obtenida por Cooke [64], el cual encontró un remplazo estequiométrico del Zn^{2+} por Cu^{2+} . Cooke también encontró que la blenda es cubierta por una escasa pero densa capa de covelita (CuS), lo que da indicios de que la activación es un remplazo continuo de Zn^{2+} por Cu^{2+} , mediante difusión de Cu^{2+} hacia la cubierta de la blenda.

La indicación de cuanto cobre es requerido para formar una monocapa de CuS sobre la blenda puede ser obtenida de la estructura cristalina del mineral. La superficie de la blenda comprimida está compuesta por muchas caras dodecaédricas que poseen dos sitios por unidad de área, por lo que se asume que dos átomos superficiales de zinc son remplazados por dos átomos de cobre [33].

Experimentos con cobre 64 radioactivo indican que la activación de la blenda efectivamente es una reacción química en donde los iones Cu^{2+} remplazan a los iones Zn^{2+} superficiales [33].

La presencia de cobre en la cubierta de la blenda ha sido establecida por análisis microquímicos de pequeñas partículas de mineral. La ausencia de reacción entre la cubierta de la blenda y el nitrato de plata evidencian que la cubierta se encuentra formada por CuS [49].

La coloración crema de las partículas de la blenda se transforma en verde debido a la adsorción del Cu²⁺ en la superficie del mineral. La intensidad del color aumenta conforme aumenta la concentración de Cu²⁺ [35].

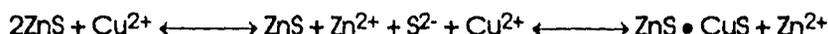
Se ha reportado que el mecanismo de activación con cobre ocurre en dos pasos [12]:

1°. Es el más rápido y se presenta de la siguiente forma:



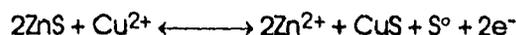
El intercambio de Zn²⁺ por Cu²⁺ es bastante rápido hasta que 3 capas de Zn²⁺ son reemplazadas, dando lugar al siguiente paso.

2°. Es el paso lento y acontece de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta etapa consiste en la reorganización del CuS sólido sobre la superficie de la blenda y es lenta, debido a que ambos minerales tienen diferentes estructuras cristalográficas [50, 65, 66].

Finkelstein et al [65, 66] reportaron que existía la posibilidad de que el azufre elemental S⁰, se encontrara presente en la reacción:



Más tarde Ralston et al [37, 38] identificaron mediante espectrometría de masas S⁰ en medio ácido en el ZnS después de la activación con los iones Cu²⁺. La cantidad de S⁰ decrece rápidamente con el incremento del pH.

La blenda al ser activada con CuSO_4 adquiere nuevas propiedades semejantes a los minerales sulfurados de cobre. Estudios dieléctricos confirman que al aumentar la concentración de Cu^{2+} incrementa la conductividad de la pulpa. La constante dieléctrica ϵ' se incrementa linealmente con el Cu^{2+} a concentraciones superiores a 10^{-3} M [50].

Al aumentar la conductividad de la blenda se lleva a cabo la adsorción del xantato en la interfase de acuerdo a un proceso de catálisis electroquímica. La cantidad de xantato abstraído de la solución está directamente relacionada con la cantidad de Cu^{2+} adsorbido en la superficie [48].

Los iones xantato adsorbidos en los sitios de cobre forman un compuesto monocoordinado superficial -cobre-xantato-, el cual es responsable de la hidrofobicidad del mineral, permitiendo así llevar a cabo el proceso de flotación, [37, 38].

Algunos estudios muestran que la recuperación de ZnS activado con cobre incrementa los niveles a un 90% [35].

Es de notar que el incremento en el contenido de hierro en la blenda causa un decremento en la adsorción de iones Cu^{2+} [36].

Gaudin [49] encontró que la única diferencia notable entre el tratamiento de activación en medio ácido y en medio alcalino es la concentración del ion Cu^{2+} . Esta concentración decrece con la alcalinidad de la solución, por lo tanto en medio básico es necesario mayor tiempo de contacto (reacción).

En tanto que J. Bessiere et al [50] encontraron que la activación del ZnS mediante Cu^{2+} en medio básico trae consigo la insolubilidad de las especies Zn^{2+} y Cu^{2+} , mediciones a pH alcalinos muestran que la afinidad de la blenda por el cobre decrece con la alcalinidad. El cambio de color de la pulpa en función del pH confirman este resultado.

3.2.- PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD.

Los productos de solubilidad reportados en la literatura son los siguientes

[12]:

• Xantato etílico de zinc	Kps	$4.9 \cdot 10^{-9}$
• Xantato amílico de zinc	Kps	$1.6 \cdot 10^{-12}$
• Xantato octílico de zinc	Kps	$1.5 \cdot 10^{-16}$
• Xantato etílico de plomo	Kps	$2.1 \cdot 10^{-17}$
• Xantato amílico de plomo	Kps	$1.0 \cdot 10^{-24}$
• Xantato etílico de cobre	Kps	$5.2 \cdot 10^{-20}$
• Xantato butílico de cobre	Kps	$4.7 \cdot 10^{-21}$
• Xantato octílico de cobre	Kps	$8.8 \cdot 10^{-24}$

3.3.- DESACTIVACION DE LA BLENDA.

La desactivación de un mineral consiste en devolverle a éste su flotabilidad natural una vez que ya ha sido activado con un ion metálico.

El mecanismo a seguir para desactivar a la blenda se encuentra directamente relacionado al ion con el que haya sido activado.

3.3.1.- DESACTIVACION EN PRESENCIA DE Ag^+

La desactivación de la blenda en presencia de iones Ag^+ , ocurre con la adición de cianuro de sodio (NaCN). El cianuro de sodio para que cumpla con su objetivo como desactivador es necesario que se encuentre en una relación de 10^{26} con respecto a la plata.

La adición de sales de zinc no causa efecto alguno sobre el mineral activado con plata.

3.3.2.- DESACTIVACION EN PRESENCIA DE Pb²⁺

La desactivación en presencia de iones Pb²⁺ puede llevarse a cabo mediante la adición de sales de zinc, debido a la pequeña diferencia que existe entre la solubilidad del sulfuro de zinc (ZnS) y el sulfuro de plomo (PbS), [69].

Si la adición de la sal de zinc es 1000 veces mayor a la concentración de plomo, la reacción (1) es desplazada hacia los reactivos (izquierda), dando lugar a la desactivación de la blenda [12].



En los procesos de flotación selectiva de galena - blenda (Pb - Zn), la función principal de adicionar ZnSO₄ es prevenir la activación de la blenda, a causa del plomo presente.

En presencia de iones plomo también es efectivo el carbonato de sodio para desactivar a la blenda, debido a que los iones carbonato limitan la relación [Zn²⁺] / [Pb²⁺], [32].

3.3.3.- DESACTIVACION EN PRESENCIA DE Cu²⁺

En general para que un reactivo sea funcional como desactivante es necesario que tenga un ion capaz de reaccionar con el cobre existente en la solución, o eliminar la película conductora de éste.

En solución acuosa el cianuro de sodio (NaCN), es el más común desactivante de la blenda activada con Cu²⁺. La reacción de sales cúpricas (Cu²⁺) con cianuro alcalino produce inicialmente un precipitado de cianuro cúprico, el cual es rápidamente transformado en cianuro cuproso (Cu⁺), con eliminación de cianógeno (CN)₂. El complejo cobre - cianuro (Cu(CN)_n¹⁻ⁿ) es

formado subsecuentemente por la disolución de cianuro cuproso en exceso de cianuro. [33, 40, 49]. La reacción es representada por:



Experimentalmente Mao [33] encontró que la blenda puede ser desactivada en presencia de iones Cu^{2+} o Cu^+ con aproximadamente 10^9 y 10^{22} de iones cianuro respectivamente. Mediciones a $\text{pH} = 12$ con concentraciones de 10^{-3} M de CN^- dan evidencia del cambio en la conductancia de la superficie del mineral [40]. Otros estudios, han demostrado que la blenda puede ser desactivada eficientemente por el NaCN en presencia de sulfato de hierro (FeSO_4), en un rango de pH de 3-10 [45].

Aunque el cianuro de sodio es el reactivo desactivador por excelencia, presenta problemas de contaminación y de toxicidad, por lo que se están realizando investigaciones para remplazarlo. A continuación se mencionan algunas de las propuestas.

- Amoníaco. [33, 50].
- Etilendiamina y Propilendiamina. [33, 54].
- Pirofosfato de sodio. [33].
- SO_3^{2-} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [45, 54].
- EDTA [50, 54].

Se proponen estos reactivos debido a su poder como acomplejantes.

3.4.- EFECTO DE LA OXIDACION EN LA FLOTACION DE LA BLENDA.

Heyes y Trahar [55] mostraron que la flotación de la blenda en ausencia de colectores puede ocurrir bajo condiciones oxidadas, más tarde Gardner y Woods [56] confirmaron estas observaciones mediante experimentos potencioestáticos.

R. Houot [51] estudió la importancia de la oxigenación de la pulpa en la flotación de la blenda, encontrando que es necesario un mínimo porcentaje de saturación de oxígeno para una buena recuperación. Este nivel de oxigenación mejora el efecto de activación del CuSO_4 . Se ha encontrado que el pH no tiene efecto en la adsorción del Cu^{2+} por las blendas con superficies oxidadas [36].

La oxigenación además de tener un efecto favorable en la flotación de la blenda presenta una depresión adicional asociada a la pirita [67, 68].

3.5.- FLOTACION DE MINERALES COMPLEJOS.

En la naturaleza pocas veces los minerales se encuentran puros, en la mayoría de los casos se presentan combinados con otros, formando los llamados minerales complejos. Tal es el caso de la blenda, la cual está generalmente asociada con galena (PbS), pirita (FeS_2) y minerales de cobre, conformando el mineral sulfurado complejo Cu - Pb - Zn - Fe.

El uso inteligente de los fenómenos de activación y depresión de minerales, permite separar y concentrar de manera eficiente, por medio del proceso de flotación los minerales considerados más valiosos, a partir de sus respectivas menas complejas.

La práctica estándar para separar los diferentes minerales que conforman una mena sulfurada compleja Cu - Pb - Zn - Fe es la siguiente [1,7]:

- 1.- Se deprime de manera selectiva la blenda (ZnS) y la pirita (FeS_2), mediante la adición de cianuro de sodio (NaCN) y sulfato de zinc (ZnSO_4).
- 2.- Es flotado en medio básico un concentrado de cobre - plomo en forma conjunta o "bulk". El pH alcalino se logra mediante la adición de carbonato de sodio (Na_2CO_3).

3.- La separación del cobre del plomo en un concentrado "bulk" se efectúa por depresión del plomo y flotación del cobre o viceversa. La selección depende de la respuesta de los minerales a ser separados, del tipo de los minerales de cobre y de la abundancia relativa de los minerales de cobre y plomo.

a) El procedimiento de la depresión de los minerales de plomo, se prefiere cuando la cantidad de plomo en el concentrado "bulk" es más del doble que la cantidad de cobre. Para la depresión de la galena (PbS) se emplea el dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

b) Cuando hay menos de dos partes de plomo por una parte de cobre en el "bulk", es preferible deprimir a los minerales de cobre. Para la depresión de los minerales de cobre, se usa el cianuro, o el complejo zinc - cianuro.

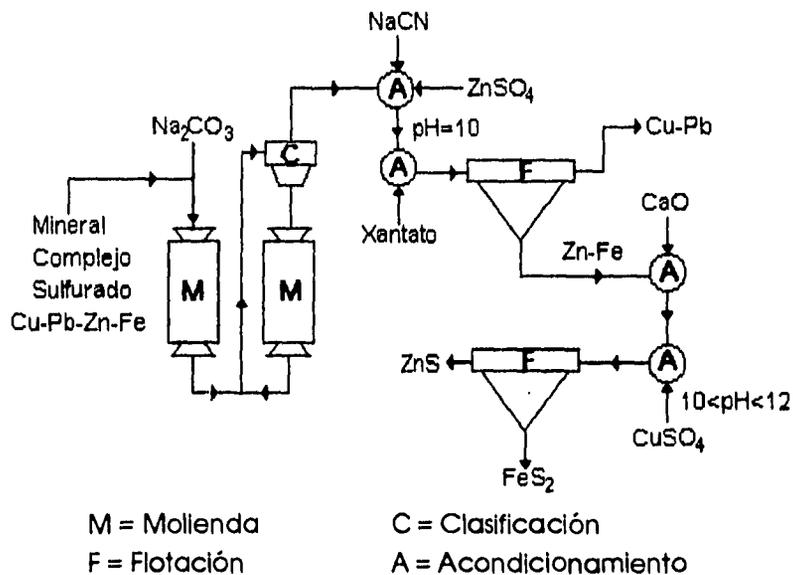


Fig 16. Diagrama de flujo para el tratamiento de una mena sulfurada compleja base Cobre - Plomo - Zinc - Hierro

4.- Una vez obtenido el concentrado de cobre - plomo, los minerales de zinc son activados con sulfato de cobre (CuSO_4), sin embargo, durante la etapa de acondicionamiento es probable que la pirita pueda activarse, por tal motivo es necesario adicionar en primer término cal (CaO), con el objeto de aumentar el pH y deprimir a la pirita. La limpieza de los concentrados de zinc se realiza a valores de pH mayores a 10 ($10 < \text{pH} < 12$).

4.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1.- ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION.

La polarografía clásica es una herramienta muy útil para el estudio de las relaciones entre la corriente y el voltaje en un electrodo de trabajo.

En la polarografía se aplica un potencial de corriente directa de variación lineal entre dos electrodos, uno pequeño y fácilmente polarizable (electrodo de trabajo) y el otro grande con poca tendencia a la polarización (electrodo de referencia), la corriente entre ambos electrodos se registra como función del potencial aplicado.

El microelectrodo de trabajo en el que se produce la reacción analítica es una superficie de mercurio, donde éste es impulsado por gravedad a través de un capilar muy fino para proporcionar una corriente continua de gotitas, este electrodo es conocido como electrodo de gota de mercurio.

Por su parte el electrodo de referencia debe ser grande para que su comportamiento permanezca esencialmente constante con el paso de pequeñas corrientes; es decir debe permanecer no polarizado durante el análisis.

Los polarogramas nos permiten precisar la naturaleza de la reacción óxido - reducción del mineral con el oxidante, además proporcionan información sobre la cinética de las reacciones efectuadas.

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

- a) Medir las variaciones de pH con el transcurso del tiempo.
- b) Evaluar la desaparición del oxidante por potenciometría a un electrodo de platino, después de agregar el mineral molido.

- c) Seguir por polarografía (amperometría), la evolución de las señales correspondientes al oxidante y a los iones liberados para medir el grado de avance de la reacción.

Las mediciones polarográficas se llevaron a cabo en un polarógrafo PAR 174A y electrodo de gota de mercurio, modelo 303A.

Los reactivos empleados fueron:

- Nitrato de sodio ($1 \cdot 10^{-3}$ M); Electrolito soporte.
- Hipoclorito de sodio ($1 \cdot 10^{-4}$ M); Oxidante.
- Acido acético / Acetato ; Regulador del pH.

Mediante las determinaciones polarográficas se obtienen:

- a) La reacción de óxido - reducción entre el mineral y el oxidante.
- b) La cinética de la reacción que se lleva a cabo.

La secuencia de tratamiento fue la siguiente:

50 ml de nitrato de sodio (NaNO_3) $1 \cdot 10^{-3}$ M se colocan en una celda polarográfica, se burbujea nitrógeno durante 10 minutos para eliminar el oxígeno presente, posteriormente se agregan el hipoclorito de sodio (NaClO) $1 \cdot 10^{-4}$ M y la blenda (1g). La comparación de las intensidades de corriente a un valor dado de potencial conduce a la determinación de la cinética de la reacción.

Para mantener el pH estable es necesario agregar a la celda una solución tampón de ácido acético / acetato.

4.2.- CARACTERISTICAS ELECTROKINETICAS. MEDICION DEL POTENCIAL 'ZETA'.

Las partículas de mineral en solución acuosa, desarrollan carga eléctrica y un potencial relativo a la solución, esta interacción es estudiada mediante el modelo de la doble capa eléctrica. No es posible medir en forma directa la carga superficial ni el potencial del mineral, pero es relativamente sencillo determinar el potencial en el punto de unión entre la capa de Stern y la capa difusa; este potencial es conocido como el potencial zeta, cuya medición es muy útil, pues indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre partículas cargadas. Se puede decir que el potencial zeta evidencia las modificaciones de las propiedades superficiales del mineral como resultado de un tratamiento químico.

Las determinaciones de potencial electrocinético se efectuaron con el equipo Zeta-Meter 3.0+ aplicando una diferencia de potencial de 100 volts.

Los reactivos empleados, fueron:

- Hipoclorito de sodio ($1 \cdot 10^{-3}$ M); Oxidante.
- Amil xantato de potasio ($5 \cdot 10^{-4}$ M); Colector.
- Sulfato de Zinc.
- Hidróxido de sodio; para ajuste de pH.
- Acido sulfúrico; para ajuste de pH.

Las mediciones del potencial zeta se realizaron sobre:

- a) El mineral puro.
- b) El mineral con sulfato de zinc.
- c) El mineral con oxidante.
- d) El mineral con colector.
- e) El mineral con sulfato de zinc y colector.
- f) El mineral con oxidante y con colector.

La secuencia de tratamiento fue la siguiente:

Se prepara una suspensión de 0.5g de mineral limpio con el sulfato de zinc (cuando sea el caso) en 500 ml de agua destilada, se adiciona la cantidad necesaria del oxidante y se pone en agitación constante durante 10 minutos (cuando sea el caso), posteriormente se separa en diez porciones de 50 ml cada una, a cada porción se le ajusta el pH en un rango entre 3 y 11, dejándolo condicionar bajo agitación en un periodo de 50 minutos, se mide el pH final y se adiciona el colector (cuando corresponda), dejando condicionar durante 10 minutos más, posteriormente se lleva a cabo la determinación del potencial electrocinético.

4.3.- PRUEBAS DE FLOTACION.

Se empleó la técnica de la celda Hallimond, basada en la flotación por espuma. Se eligió esta técnica debido a que en la celda prevalecen condiciones dinámicas similares a las de una celda de flotación industrial, con la ventaja de que se emplea poca cantidad tanto de mineral como de reactivos químicos de flotación.

Las pruebas de flotación se llevaron a cabo en una celda Hallimond con una capacidad de 100 ml y con una pastilla porosa del número 4 Fig17.

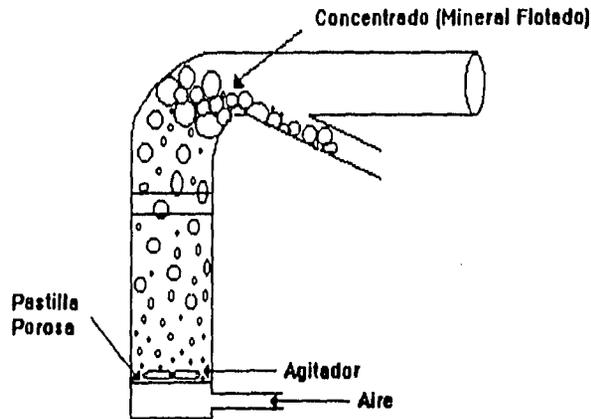


Fig. 17 Celda Hallimond

Los reactivos empleados, fueron:

- Hipoclorito de sodio; Oxidante.
- Amil xantato de potasio; Colector.
- Sulfato de zinc.
- Hidróxido de sodio; para ajuste de pH.
- Acido sulfúrico; para ajuste de pH.

Las series de flotación que se llevaron a cabo fueron:

- a) Mineral + Oxidante (concentración variable) + Colector (concentración constante)
- b) Mineral + Oxidante (concentración constante) + colector (concentración variable).
- c) Mineral + Sulfato de zinc + Colector (concentración constante).

La secuencia de tratamiento fue la siguiente:

Se prepara una suspensión de 2g de blenda limpia en 100 ml de agua, se ataca el mineral con el oxidante durante 5 minutos, se fija un valor de pH en cada prueba de flotación, posteriormente se adiciona el colector y se vuelve a ajustar el pH, se deja condicionar en agitación durante 5 minutos. Para el caso de la adición de sulfato de zinc, éste se agrega en lugar del oxidante, y cuando es necesario se enjuaga la suspensión antes de fijar el pH.

Transcurridos los 5 minutos, se vierte la suspensión mineral en la celda hallimond manteniendo un flujo constante de aire, el tiempo de flotación en todas las corridas fue de 2 minutos, una vez recolectado el mineral se filtran las porciones 'flotada' y la 'no flotada' por separado, se dejan secar en la estufa y se pesan, obteniendo de esta forma el porcentaje de rendimiento de la prueba.

El porcentaje de rendimiento de flotación se calcula mediante la siguiente relación:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{Peso mineral flotado}}{\text{Peso mineral no flotado} + \text{Peso mineral flotado}} \cdot 100$$

4.4.- TURBIDIMETRIA.

Al hacer pasar un haz de luz a través de un medio trasparente en el que existe una suspensión de partículas sólidas, parte de la radiación se dispersa en todas direcciones, lo que le confiere un aspecto turbio a la mezcla. La disminución en la intensidad de este haz como consecuencia de la dispersión de la luz por las partículas constituye la base de los métodos turbidimétricos.

La dispersión asociada con la turbidimetría no supone pérdida de potencia radiante; sólo es afectada la dirección de la propagación. La intensidad de la radiación que aparece en cualquier ángulo depende del número de partículas, de su tamaño y forma, de los índices de refracción relativos de las partículas y del medio y, de la longitud de onda de la radiación.

Las variables experimentales que hay que controlar, para poder reproducir las pruebas son: Concentración de reactivos, velocidad y orden de la adición, duración del estado de reposo, temperatura, pH y fuerza iónica.

Las mediciones turbidimétricas se realizaron en un turbidímetro Marca HACH modelo 2100A.

Los reactivos empleados, fueron:

- Hipoclorito de sodio; Oxidante.

Las mediciones de turbidimetría se realizaron sobre:

- | | |
|--|--|
| a) Mineral puro | f) Mineral + Oxidante ($2 \cdot 10^{-4}$ M) |
| b) Mineral + Oxidante ($1 \cdot 10^{-5}$ M) | g) Mineral + Oxidante ($5 \cdot 10^{-4}$ M) |
| c) Mineral + Oxidante ($2 \cdot 10^{-5}$ M) | h) Mineral + Oxidante ($1 \cdot 10^{-3}$ M) |
| d) Mineral + Oxidante ($5 \cdot 10^{-5}$ M) | i) Mineral + Oxidante ($2 \cdot 10^{-3}$ M) |
| e) Mineral + Oxidante ($1 \cdot 10^{-4}$ M) | j) Mineral + Oxidante ($5 \cdot 10^{-3}$ M) |

La secuencia de tratamiento fue la siguiente:

Se prepara una suspensión de 1g de mineral limpio en 1000 ml de agua, se separa en 10 porciones iguales de 100 ml cada una. A cada porción se le adiciona el oxidante en distintas concentraciones, posteriormente las diez porciones se acondicionan por un periodo de 30 minutos en agitación constante, transcurridos los 30 minutos se dejan en reposo durante 10 minutos. Después de este tiempo se llevan a cabo las mediciones turbidimétricas.

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION.

a) Estequiometría de la reacción.

Para determinar los productos y la estequiometría de la reacción entre el hipoclorito de sodio y la blenda, es necesario llevar a cabo algunas consideraciones como:

- La movilidad de los iones ClO^- y Zn^{2+} son equivalentes

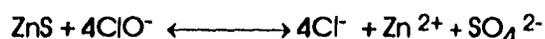
- De acuerdo a los polarogramas obtenidos se obtuvo una relación de:

$$I_{\text{ClO}^-} / I_{\text{Zn}^{2+}} = 3.44$$

la cual se puede aproximar a:

$$I_{\text{ClO}^-} / I_{\text{Zn}^{2+}} = 4.0$$

- La reacción propuesta es la siguiente:



- Como se puede observar, de acuerdo con la reacción propuesta la relación de concentraciones entre el hipoclorito y el zinc es 4:1. Por otra parte tanto el ion ClO^- como el ion Zn^{2+} , al reducirse electroquímicamente intercambian dos electrones.
- Por medio de las pruebas cualitativas empleando bario (Ba^{2+}), se constató la presencia de los iones SO_4^{2-} , como producto de la oxidación del ZnS .

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. ESTUDIO DE LA REACCION DE OXIDACION.

a) Estequiometría de la reacción.

Para determinar los productos y la estequiometría de la reacción entre el hipoclorito de sodio y la blenda, es necesario llevar a cabo algunas consideraciones como:

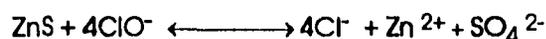
- La movilidad de los iones ClO^- y Zn^{2+} son equivalentes
- De acuerdo a los polarogramas obtenidos se obtuvo una relación de:

$$i_{\text{ClO}^-} / i_{\text{Zn}^{2+}} = 3.44$$

la cual se puede aproximar a:

$$i_{\text{ClO}^-} / i_{\text{Zn}^{2+}} = 4.0$$

- La reacción propuesta es la siguiente:



- Como se puede observar, de acuerdo con la reacción propuesta la relación de concentraciones entre el hipoclorito y el zinc es 4:1. Por otra parte tanto el ion ClO^- como el ion Zn^{2+} , al reducirse electroquímicamente intercambian dos electrones.
- Por medio de las pruebas cualitativas empleando bario (Ba^{2+}), se constató la presencia de los iones SO_4^{2-} , como producto de la oxidación del ZnS.

- En la potencimetría realizada a pH natural, no se observan cambios en éste durante la reacción. Esta observación está en favor de la reacción propuesta para la oxidación de la blenda con el hipoclorito.

b) Cinética de la reacción.

La determinación de la cinética de la reacción, se llevo a cabo a un pH constante de 4.5, con la finalidad de disminuir las variables que afectan dicha determinación. (por ejemplo el cambio de pH de la solución, ya que el potencial de los sistemas óxido - reductores involucrados depende del pH de la disolución).

Los resultados se muestran en la Fig 18.

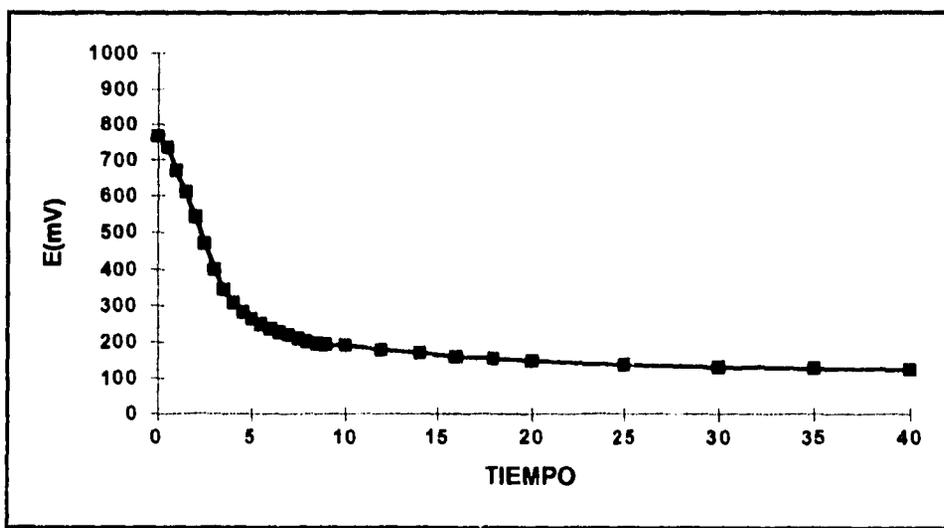


Fig 18. Cinética de la reacción

- Se obtuvo que la velocidad de reacción entre el hipoclorito y la blenda a un pH de 4.5 es de 2 minutos.

5.2- POTENCIAL ELECTROKINETICO.

Las determinaciones de potencial electrocinético ponen de manifiesto las modificaciones de las propiedades superficiales del mineral como resultado de un tratamiento químico

a) Blenda pura.

Es recomendable determinar el potencial zeta del mineral puro, con el fin de obtener una base que nos sirva de referencia para detectar los cambios que sufre la superficie del mismo como consecuencia de un tratamiento químico. Los resultados obtenidos en la determinación del potencial electrocinético de la blenda pura se presentan en la Fig 19.

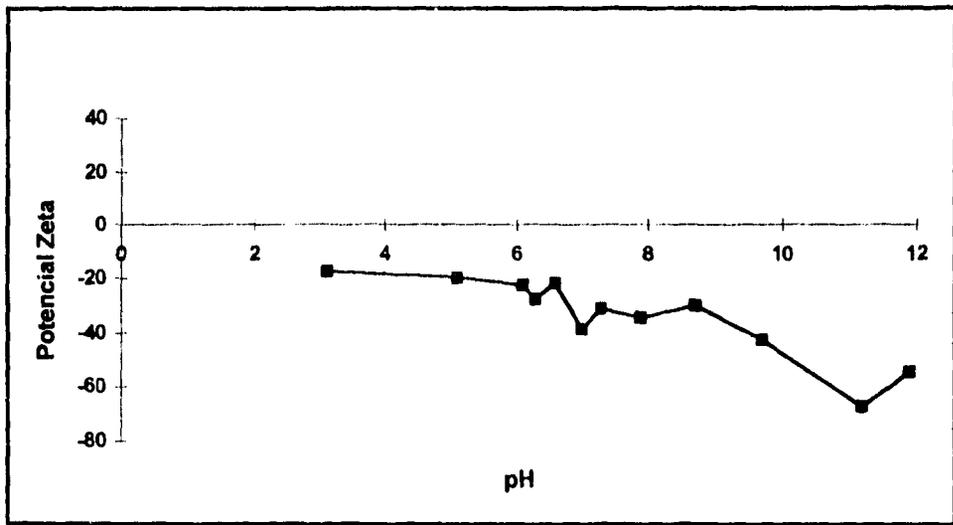


Fig 19. Potencial Zeta: Blenda pura

- El potencial zeta es negativo en todo el rango de pH estudiado, mostrando una tendencia decreciente conforme aumenta el pH. El mineral no presenta ningún punto de carga nula.

b) Blenda con sulfato de zinc ($5 \cdot 10^{-4}$ M).

- Como se puede observar en las Figuras 20 y 21, el comportamiento del potencial zeta de la blenda tratada con sulfato de zinc, presenta la misma tendencia y valores muy cercanos a los de la blenda pura. Lo que nos indica que el sulfato de zinc no provoca cambios sobre la superficie del mineral. Esto implica muy probablemente que ni el zinc ni el sulfato se quedan en la superficie del mineral. Por otra parte se esperaba que la blenda pura y en presencia de sulfato de zinc floten prácticamente de igual manera.

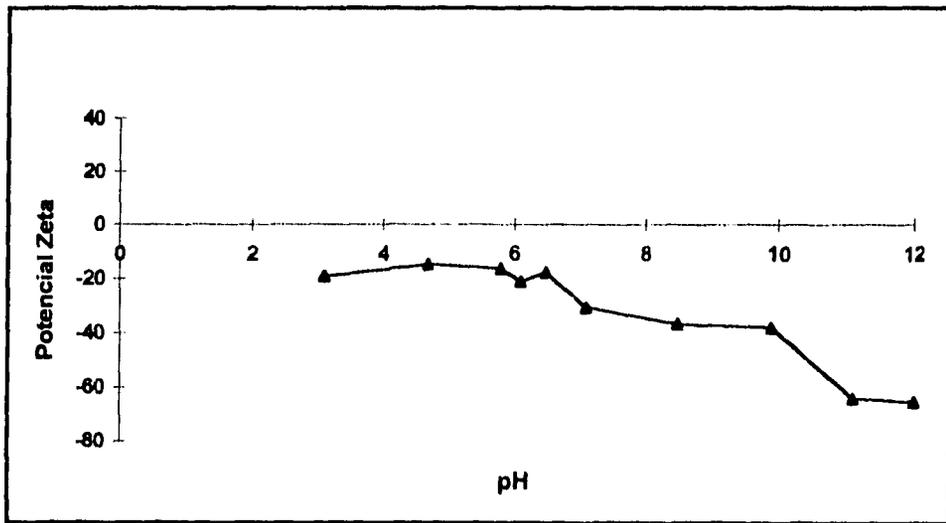


Fig 20. Potencial Zeta: Blenda con sulfato de zinc

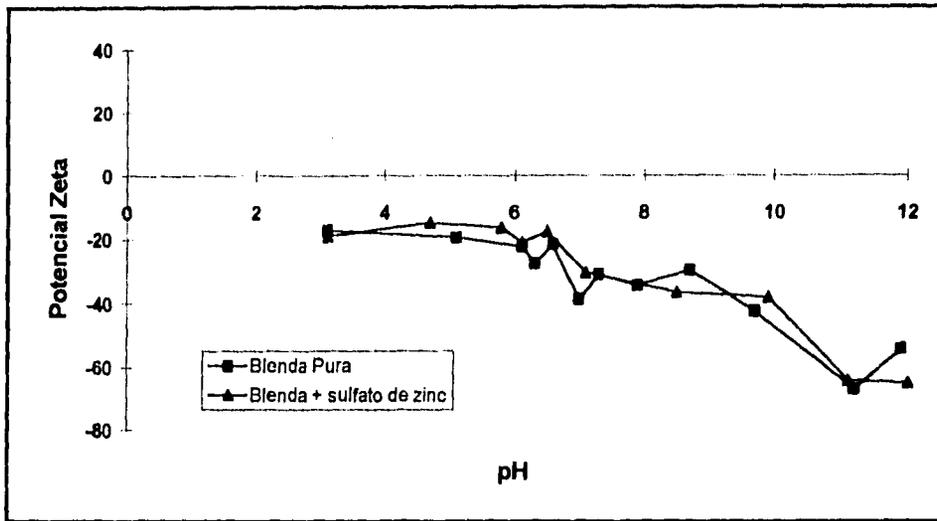


Fig 21. Potencial Zeta: Blenda pura VS. Blenda con sulfato de zinc

c) Blenda con oxidante (Hipoclorito de sodio $1 \cdot 10^{-3}$ M).

- La blenda al ser tratada con hipoclorito de sodio presenta un potencial zeta positivo, desde un pH ácido hasta un pH ligeramente alcalino, encontrándose el PCZ a un pH de aproximadamente 10.1. Fig. 22 y 23.

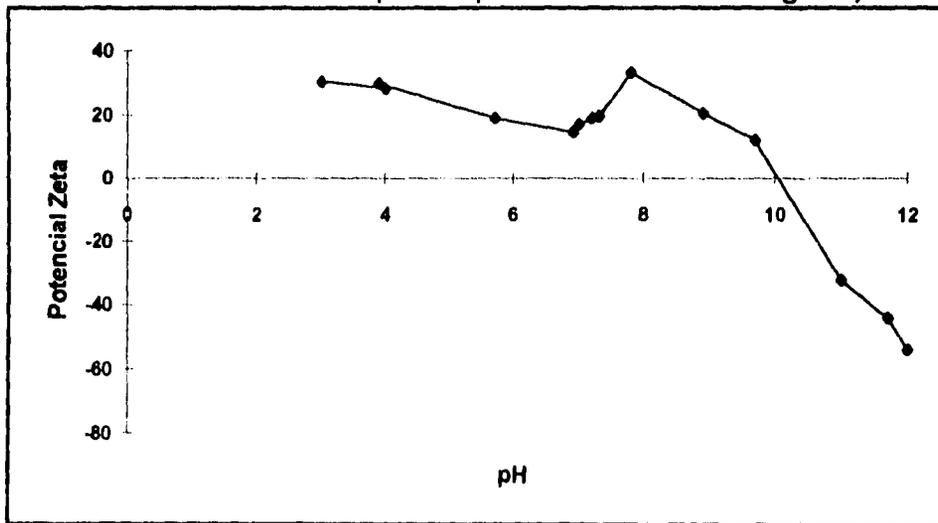


Fig 22. Potencial Zeta: Blenda con hipoclorito de sodio

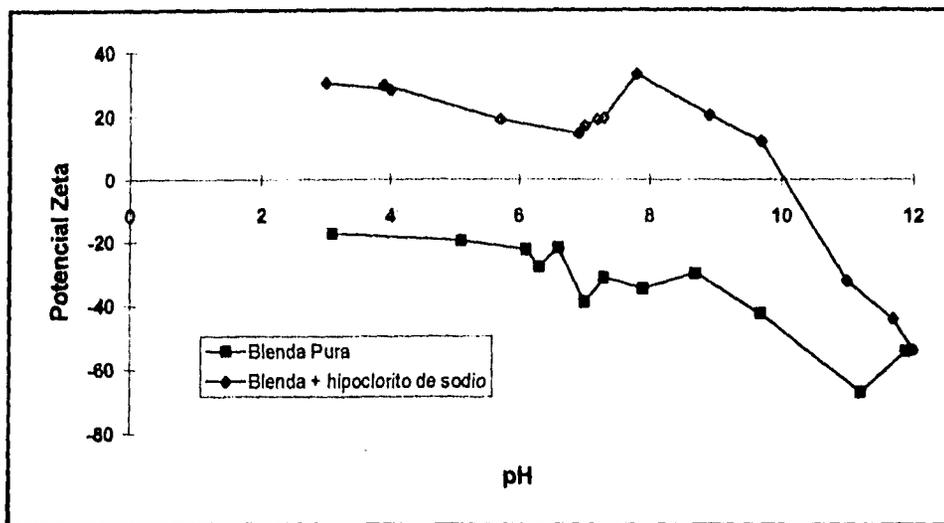


Fig 23. Potencial Zeta: Blenda pura VS. Blenda con hipoclorito de sodio

- El resultado anterior nos hace pensar que el mineral sufre una oxidación en presencia del hipoclorito de sodio, liberándose como producto de dicha oxidación iones Zn^{2+} sobre la superficie de la blenda, siendo estos últimos muy probablemente los responsables del potencial electrocinético positivo.

d) Blenda con colector (Amil xantato de potasio $5 \cdot 10^{-4}$ M).

- En los rangos de pH de 2-6 y 8-12 el potencial electrocinético del mineral con colector se presenta por debajo del potencial del mineral puro. En tanto que en el rango de pH 6-8 ambos potenciales se encuentran muy cercanos. Figuras 24 y 25.

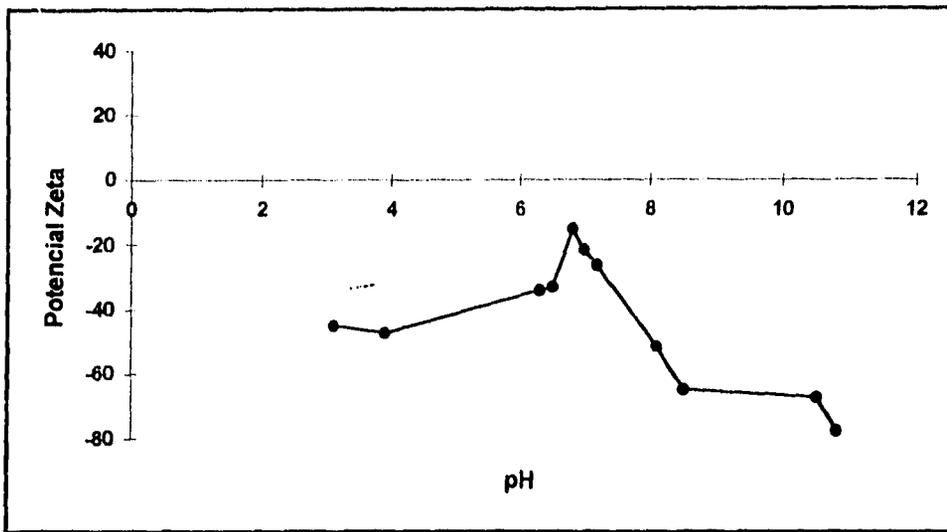


Fig 24. Potencial Zeta: Blenda con amil xantato de potasio

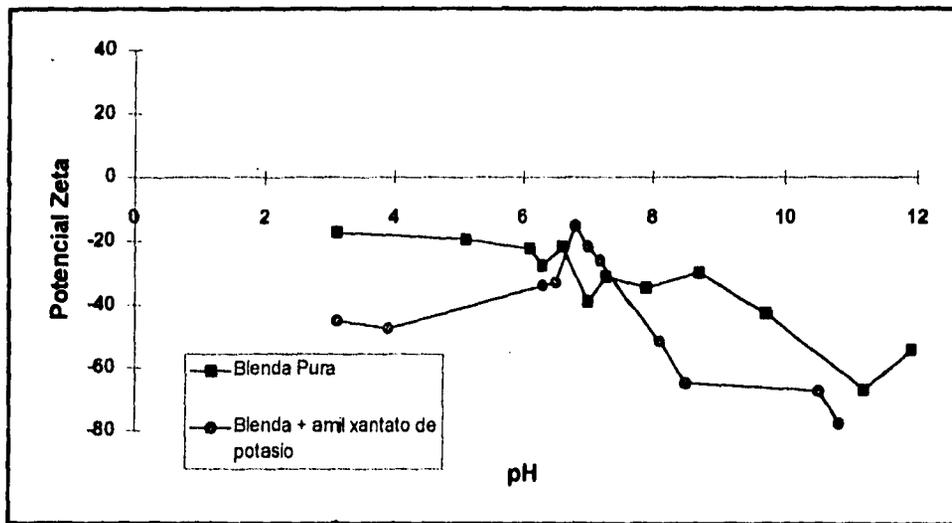


Fig 25. Potencial Zeta: Blenda Pura VS. Blenda con amil xantato de potasio

- De manera general, se ha encontrado que cuando una especie de alto peso molecular es adsorbida por una superficie mineral el potencial electrocinético de dicha superficie disminuye notablemente (se torna más negativo). De igual manera, el potencial electrocinético disminuye

si la especie que se adsorbe es negativa. Lo anterior es aplicable al caso de la blenda con xantato, indicándonos que el colector está siendo adsorbido por el mineral.

e) Blenda con sulfato de zinc y colector.

Los resultados obtenidos en la determinación del potencial zeta de la blenda con sulfato de zinc y colector se muestran en la Fig 26.

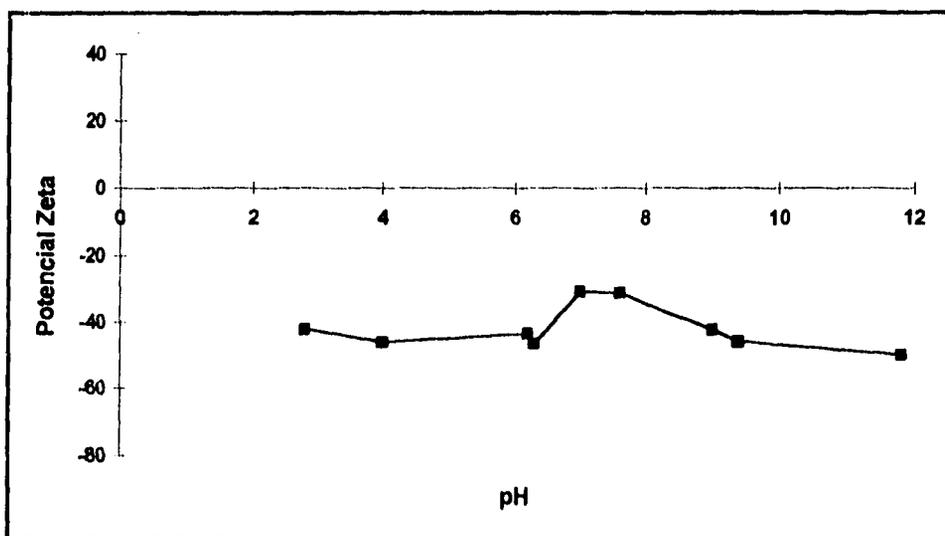


Fig 26. Blenda con sulfato de zinc y con amil xantato de potasio

- El potencial zeta presenta una tendencia lineal, prácticamente en todo el rango de pH estudiado, excepto en el rango de 6-8, en donde se observa una pequeña joroba hacia valores menos negativos.
- Los valores de potencial electrocinético en medio ácido hasta un pH de 7 son más negativos que los presentados por el mineral sólo, por encima de este pH, los valores de ambos potenciales son muy semejantes. Lo mismo se observa si se compara con los valores obtenidos para el mineral con sulfato de zinc.

- Al comparar este potencial con el del mineral con colector, se encontró que en medio ácido, las curvas son muy semejantes, mientras que a pH básico el potencial electrocinético es menos negativo en presencia de sulfato de zinc y colector, que en presencia del colector sólo, esto quiere decir que el colector se fija mejor en ausencia del sulfato de zinc, muy probablemente por los complejos que forma el zinc con los iones hidroxilo.

f) Blenda con oxidante y colector.

Los resultados obtenidos en la determinación del potencial electrocinético de la blenda con oxidante y colector se muestran en las Figuras 27 y 28.

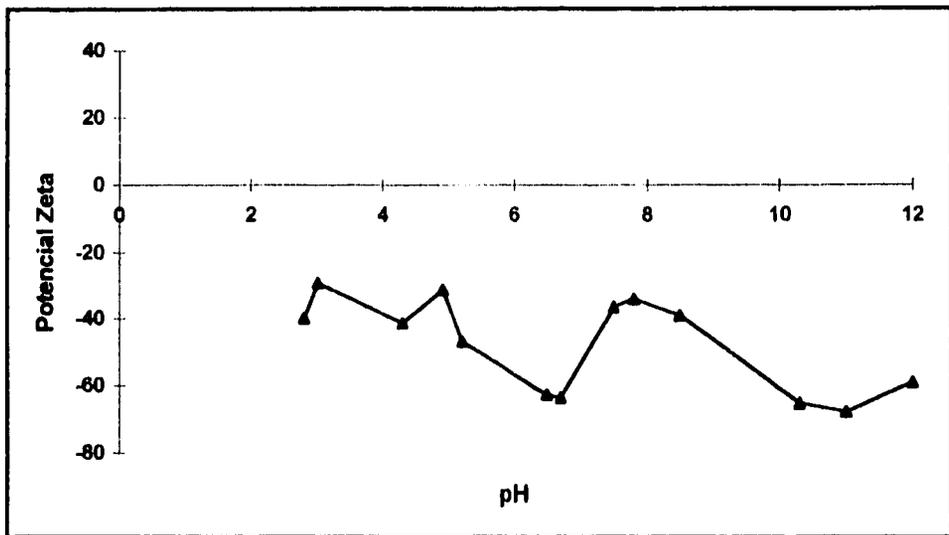


Fig 27. Potencial Zeta: Blenda con hipoclorito de sodio y con amil xantato de potasio

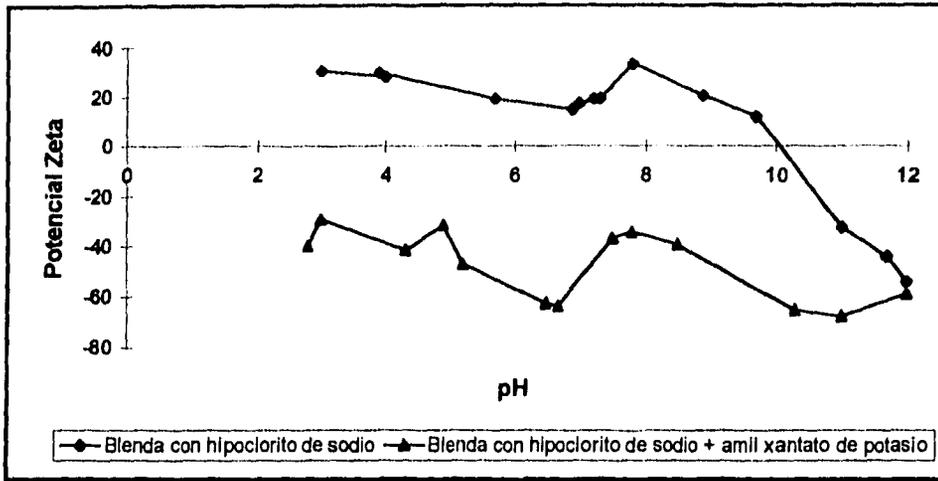


Fig. 28. Potencial Zeta: Blenda con hipoclorito de sodio VS. Blenda con hipoclorito de sodio y con amil xantato de potasio

- Se observa que el potencial zeta del mineral bajo este tratamiento, tiene una tendencia similar a la de la blenda oxidada pero en la zona de valores negativos. Estos valores se encuentran intermedios entre los de la blenda con oxidante y los de la blenda con colector.
- Debido al cambio observado podríamos decir que el mineral oxidado tiene una gran interacción con el colector.

5.3- FLOTACION.

5.3.1 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL HIPOCLORITO DE SODIO EN LA FLOTACION DE LA BLENDA.

Esta serie de pruebas consistieron en observar la influencia del oxidante, sobre el rendimiento de flotación de la blenda, lo cual se logró manteniendo la concentración de colector constante y la concentración del oxidante variable.

El amil xantato de potasio se mantuvo siempre a una concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, en tanto que la concentración de hipoclorito de sodio varió de la siguiente forma:

Sin oxidante	$1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$		

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 29, 30, 31, 32 y 33., observándose los siguientes puntos.

- En todos los casos analizados a pH ácido - neutro, se presenta una mayor recuperación que a pH neutro - básico.
- En la mayor parte de las corridas, el % de recuperación de la blenda con oxidante es menor al de la blenda sin oxidante. Lo que nos indica que el hipoclorito de sodio en la mayoría de veces presenta un efecto depresor sobre la flotación de la blenda.

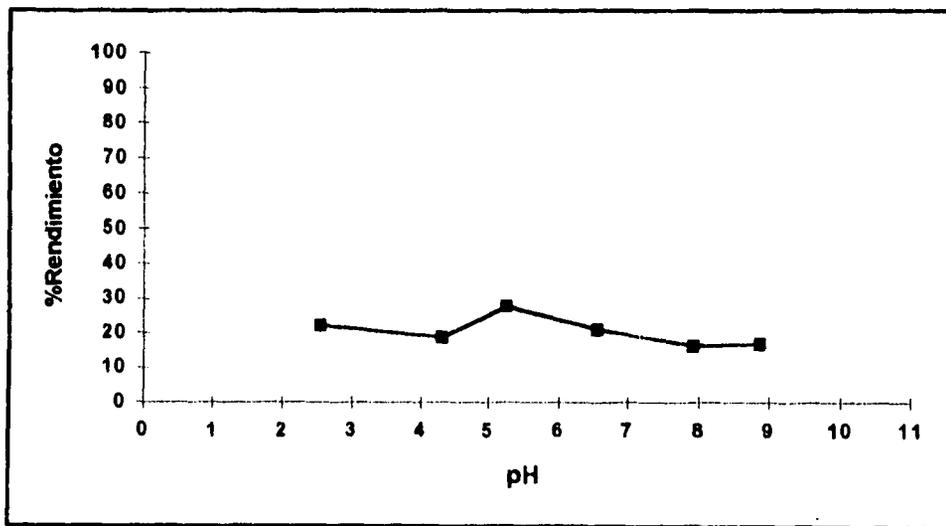


Fig 29. Flotación: Blenda con amil xantato de potasio ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

El amil xantato de potasio se mantuvo siempre a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M , en tanto que la concentración de hipoclorito de sodio varió de la siguiente forma:

Sin oxidante	$1 \cdot 10^{-4}$ M	$1 \cdot 10^{-3}$ M
$1 \cdot 10^{-5}$ M	$2 \cdot 10^{-4}$ M	$2 \cdot 10^{-3}$ M
$2 \cdot 10^{-5}$ M	$5 \cdot 10^{-4}$ M	$5 \cdot 10^{-3}$ M
$5 \cdot 10^{-5}$ M		

Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 29, 30, 31 32 y 33., observándose los siguientes puntos.

- En todos los casos analizados a pH ácido - neutro, se presenta una mayor recuperación que a pH neutro - básico.
- En la mayor parte de las corridas, el % de recuperación de la blenda con oxidante es menor al de la blenda sin oxidante. Lo que nos indica que el hipoclorito de sodio en la mayoría de veces presenta un efecto depresor sobre la flotación de la blenda.

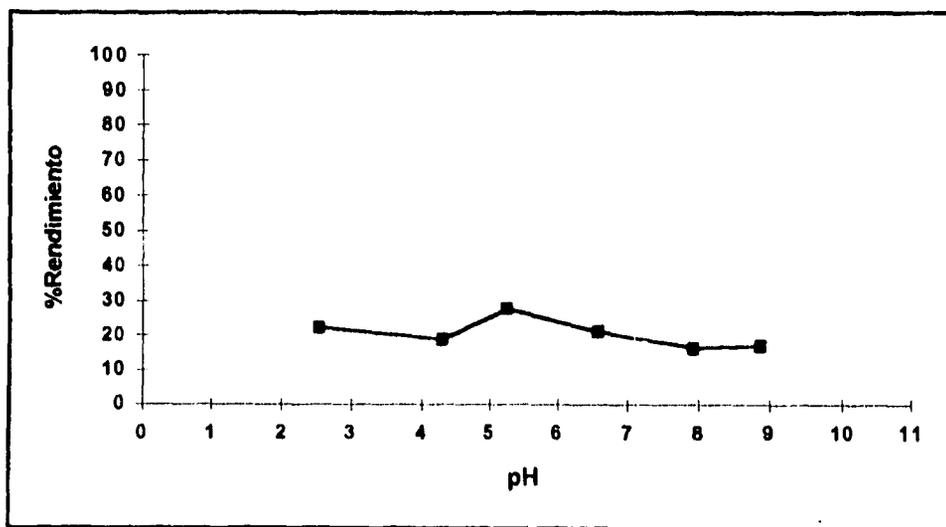


Fig 29. Flotación: Blenda con amil xantato de potasio ($5 \cdot 10^{-4}$ M)

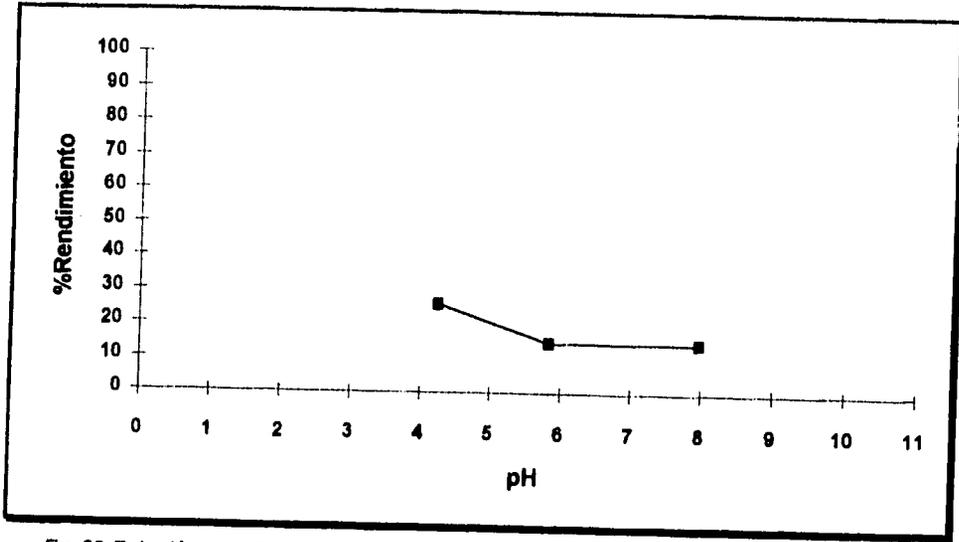


Fig. 30. Flotación: Blenda con amil xantato de potasio y con hipoclorito de sodio ($5 \cdot 10^{-6} M$)

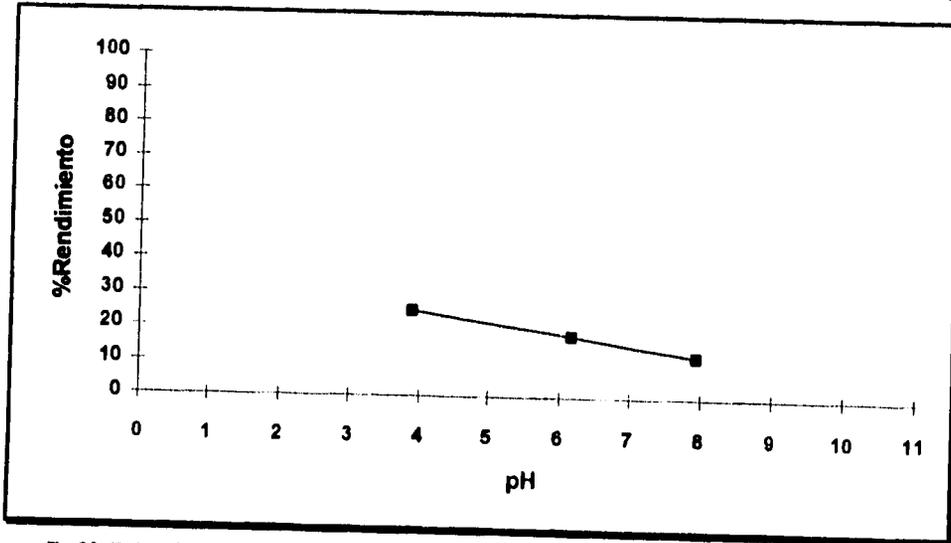


Fig 31. Flotación: Blenda con amil xantato de potasio y con hipoclorito de sodio ($5 \cdot 10^{-4} M$)

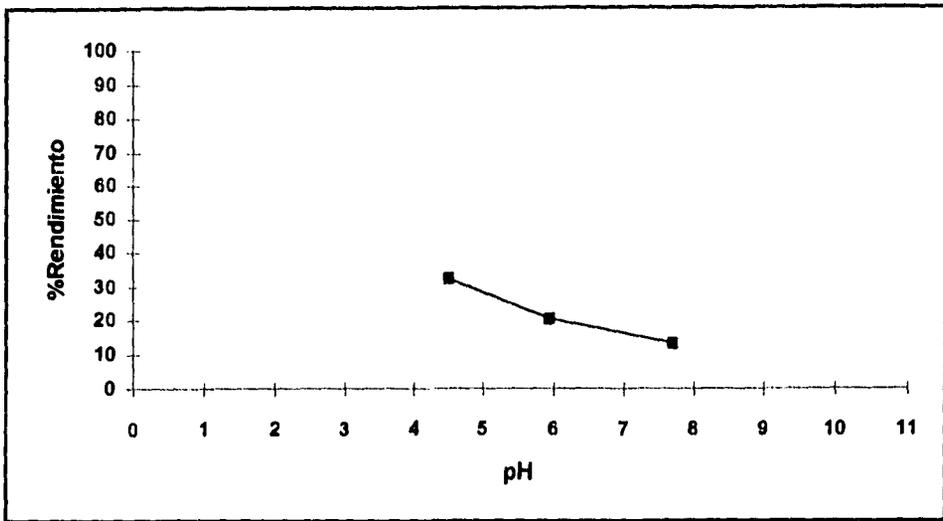


Fig. 32. Rotación: Blenda con amil xantato de potasio y con hipoclorito de sodio ($1 \cdot 10^{-3} M$)

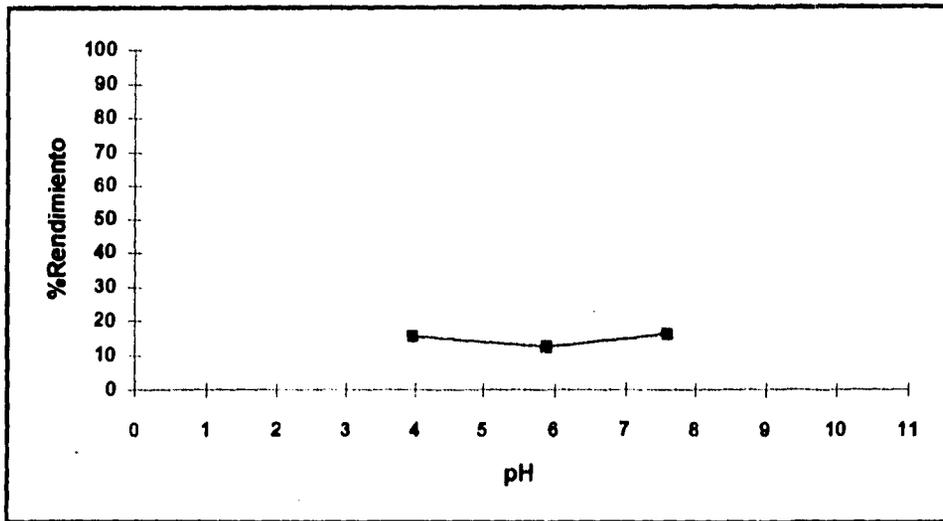


Fig. 33. Rotación: Blenda con amil xantato de potasio y con hipoclorito de sodio ($5 \cdot 10^{-3} M$)

- Se observa que al aumentar la concentración de oxidante, aumenta paulatinamente el % de recuperación de la blenda, hasta llegar a un máximo después del cual, al seguir aumentando la concentración de oxidante el % de recuperación decae.

- El máximo de recuperación se encontró para una concentración de oxidante de $1 \cdot 10^{-3}$ M, punto en el cuál se observa un mayor rendimiento que el obtenido por la blenda en ausencia de oxidante. Figuras 33 y 34.

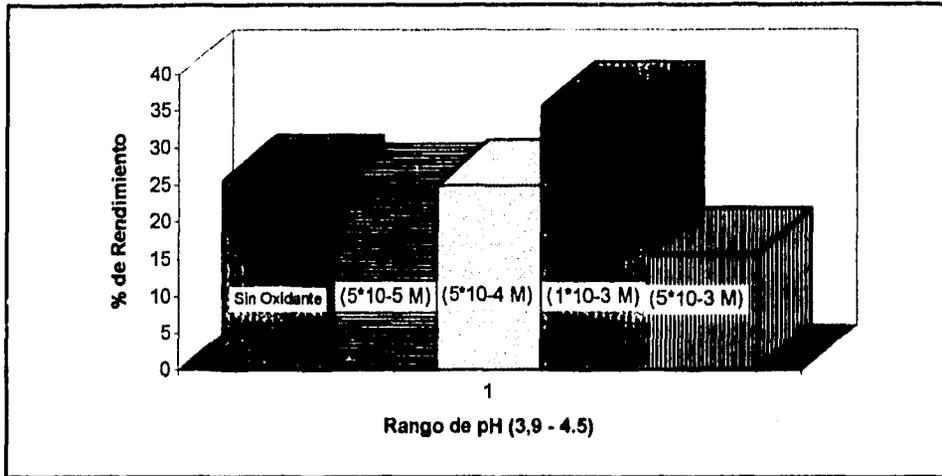


Fig 34. Grafica comparativa del % de recuperación a diferentes concentraciones de hipoclorito de sodio en un rango de pH de 3.9 - 4.5.

- Lo anterior muestra que para esta concentración de hipoclorito de sodio, se presenta un efecto activador sobre la flotación de la blenda.

5.3.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL AMIL XANTATO DE POTASIO EN LA FLOTACION DE LA BLENDA OXIDADA.

El objetivo de esta serie de pruebas, es observar el efecto que tiene la concentración de xantato sobre la flotación de la blenda.

Como muestras representativas, se presentan las corridas con la concentración de oxidante de $1 \cdot 10^{-3}$ M y $2 \cdot 10^{-3}$ M, concentraciones a las cuales se observó el mayor y el menor % de recuperación, respectivamente.

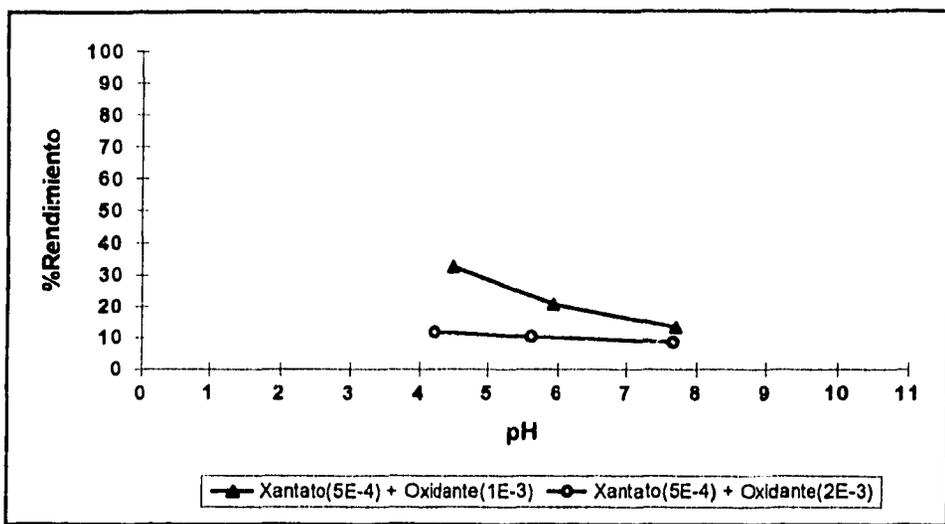


Fig 35. Concentración de amil xantato de potasio constante ($5 \cdot 10^{-4}$ M)

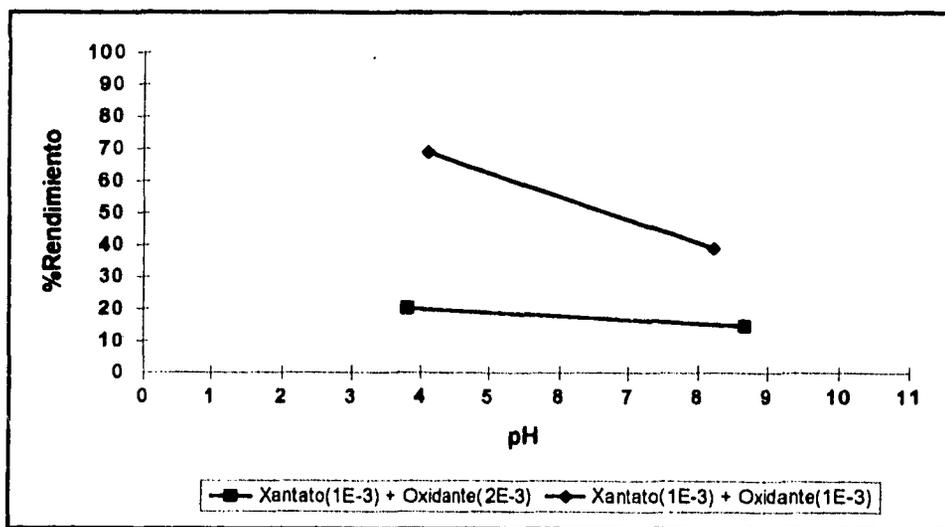


Fig 36. Concentración de amil xantato de potasio constante ($1 \cdot 10^{-3}$ M)

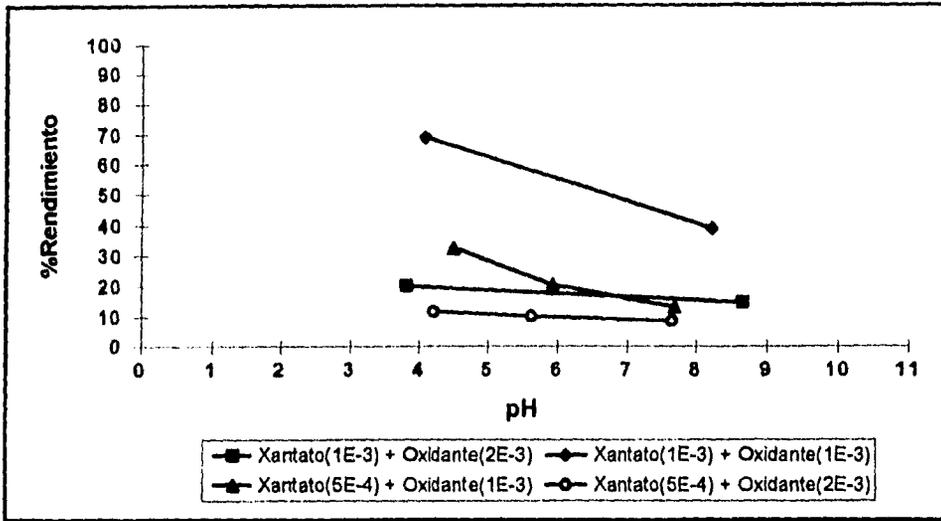


Fig. 37. Comparativo

- La flotabilidad que exhibe la blenda, aumenta a medida que aumenta la concentración de colector, este comportamiento se observa en todos los casos, independientemente del valor del pH y de la concentración de oxidante que se trate dentro del rango estudiado.

5.3.3. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE SULFATO DE ZINC EN LA FLOTACION DE LA BLENDA

Este experimento pretende determinar que influencia tiene el sulfato de zinc sobre la flotación de la blenda, para lograrlo se llevaron a cabo dos corridas:

- 1.- Se adicionó sulfato de zinc a la blenda y colector, dejándolos acondicionar y posteriormente se flotó.

2.- Se adicionó a la blenda el sulfato de zinc, se dejó acondicionar, posteriormente se lavó el mineral para eliminar el sulfato o el zinc y se le agregó el colector.

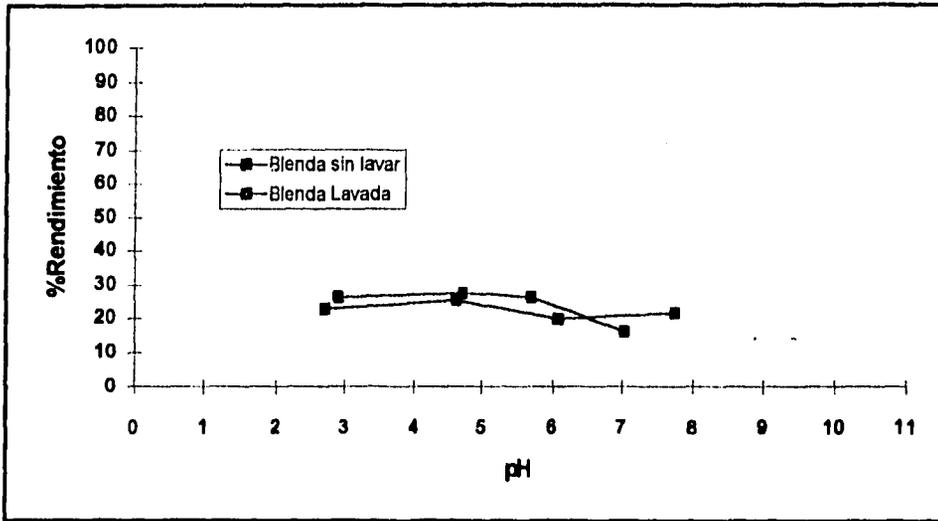


Fig 38 Blenda + ZnS lavada VS. Blenda + ZnS sin lavar

- Los resultados nos indican que el sulfato de zinc no tiene efecto sobre la flotación de la blenda.

2.- Se adicionó a la blenda el sulfato de zinc, se dejó acondicionar, posteriormente se lavó el mineral para eliminar el sulfato o el zinc y se le agregó el colector.

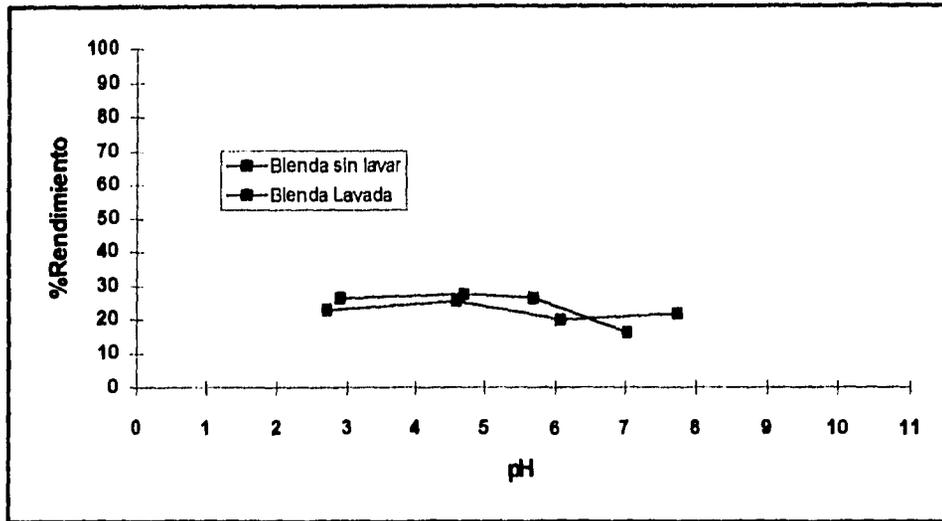


Fig 38 Blenda + ZnS lavada VS. Blenda + ZnS sin lavar

- Los resultados nos indican que el sulfato de zinc no tiene efecto sobre la flotación de la blenda.

5.4.- TURBIDIMETRIA.

Los resultados obtenidos mediante las pruebas de turbidimetría se muestran en la Fig 39.

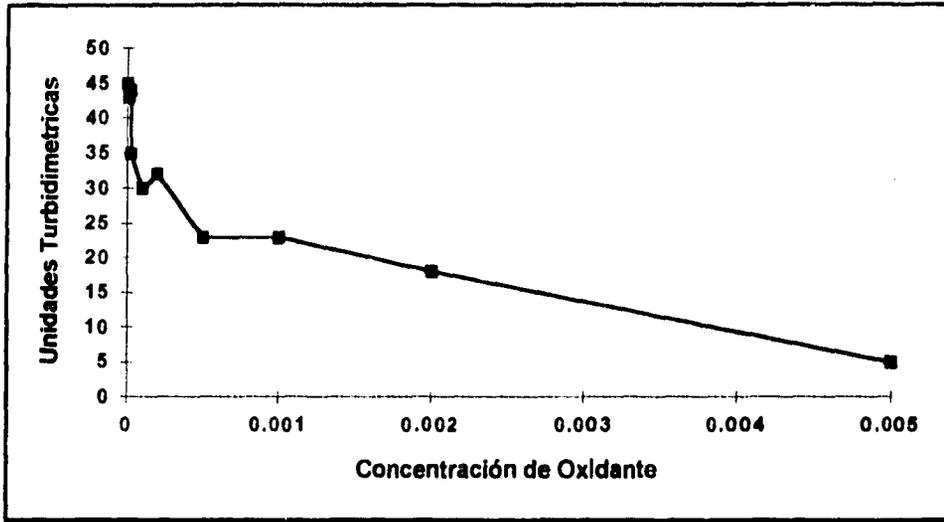


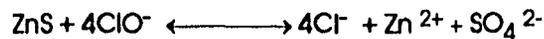
Fig. 39. Turbidimetría

- Se observa que al aumentar la concentración de hipoclorito de sodio (oxidante), la turbidez de la muestra disminuye. Esto implicaría que el mineral flocula mejor entre mayor es la concentración del oxidante, lo que favorecería la flotación, sin embargo se debe considerar que si el tamaño del floculo es muy importante, la fuerza de gravedad es mayor que la de adhesión entre la burbuja y el mineral, y estos se separarían, disminuyendo de esta manera la flotación del mineral.

6.- CONCLUSIONES.

- Las determinaciones de potencial electrocinético evidencian cambios en la superficie del mineral, ésto se da como consecuencia de la oxidación de la blenda, y de la adsorción de colector.
- La flotabilidad de la blenda aumenta conforme aumenta la concentración de colector.
- La blenda flota mejor dentro del rango de pH ácido - neutro, independientemente de la concentración de oxidante y de colector estudiados.
- La presencia de sulfato de zinc no afecta la flotación de la blenda lo cual se constata mediante las pruebas electrocinéticas, donde no se manifiesta cambio alguno.
- El comportamiento que presenta el % de recuperación de la blenda, en función de la concentración de oxidante, es creciente conforme aumenta el grado de concentración del oxidante, llegando a un máximo, después del cual, al seguir aumentando la concentración de oxidante decrece.
- El mayor % de recuperación en la flotación se obtuvo con una concentración de oxidante de $1 \cdot 10^{-3}$ M. El potencial electrocinético nos indica que a esta concentración el mineral está siendo oxidado por el hipoclorito, lo que nos hace suponer que existen iones Zn^{2+} en la superficie del mineral que interactúan electrostáticamente con el xantato, llevándose a cabo la flotación no por adsorción, sino por interacciones electrostáticas entre el zinc presente en la superficie de mineral y el colector.

- El hipoclorito de sodio presenta un doble efecto sobre la blenda, puede funcionar como depresor y como activante, dependiendo de la concentración a la que se encuentre presente.
- La reacción que se propone para la oxidación de la blenda por el hipoclorito de sodio es la siguiente:



La anterior reacción se encuentra apoyada por las pruebas cualitativas, los cambios de pH y las medidas de intensidad de corriente.

- La reacción de oxidación llega a su fin a un pH de 4.5 en 2 minutos, con lo cual podemos considerar una cinética rápida.

6.1 TRABAJOS FUTUROS.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, y a los elaborados por otros autores relacionados con el tema se propone el siguiente trabajo:

Separar la pirita y la blenda de los minerales complejos, mediante la adición de hipoclorito de sodio en diferentes grados de concentración, aprovechando que la pirita presenta en todos los niveles de concentración una depresión en presencia del hipoclorito de sodio [1], y la blenda puede ser activada por el hipoclorito en un determinado grado de concentración.

7.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- GOMEZ CRUZ JOSE DANIEL., Efecto de los oxidantes sobre la flotación de la pirita., Tesis de Licenciatura, México (1994), Facultad de Química. U.N.A.M.
- 2.- BELTRAN MEJIA LIVIA., Oxidación de la Galena en las condiciones de flotación., Tesis de Licenciatura. México (1993), Facultad de Química. U.N.A.M.
- 3.- CAMPOS CAMPOS JOSE., Optimización del mercado de espumantes para la concentración de minerales metálicos y no metálicos., *Minero Noticias*, 132, 7-16 (1989).
- 4.- JUAREZ HERNANDEZ ARTURO., Estudio electroquímico del xantato etílico de potasio y dicromato de potasio sobre la galena., Tesis de Licenciatura. México (1992), Facultad de Química. U.N.A.M.
- 5.- KAPLAN, J.F., Flotación., Enciclopedia Kirk Othmer, 8, 180-198 (1984).
- 6.- HERRERA URBINA RONALDO., Electrocinética y potencial zeta. (sin publicar).
- 7.- American Cyanamid Company. (Manual de productos químicos para minería). Cap 3. (1988).
- 8.- BOCKRIS, J.O.M., Electroquímica Moderna., Ed. Reverté, (1980).
- 9.- ANDRADE JOSEPH D., SMITH LEE M., GREGONIS DONALD. E., The contact Angle and Interface Energetics., Departaments of Bioengineering, materials science and engineering, and pharmaceutics, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112.
- 10.- YARAR BAKI., Flotation., Encyclopedia ULLMANN'S, Tomo B-2, Secc. 23, 1-30, (1990).

- 11.- MYSELS, K.L., Introduction to colloid chemistry, Interscience. (1967).
- 12.- SECRETARIA DE ENERGIA, MINAS E INDUSTRIA PARAESTATAL., Flotación, Curso internacional de capacitación en procesamiento de minerales y tecnología analítica, Comisión de Fomento Minero, México, (1991).
- 13.- Minerales de cinc., Gran Enciclopedia de Química Industrial., 9, part 1, Francisco Selx. (1980).
- 14.- CORNELIUS, S, HURIBUT, Jr., Manual of mineralogy, Wiley, 20th edition. (1977).
- 15.- BROWN THEODORE L., LEMAY H. EUGENE Jr. Química la Ciencia Central, 3a.ed., Prentice-Hall., México, (1987).
- 16.- MARINA RENE., Comportamiento comercial de un noble metal: El Zinc., Minero Noticias, 151, 31-40 (1992).
- 17.- INSTITUTO MEXICANO DEL ZINC, PLOMO Y COPRODUCTOS, A.C., Minero Noticias., 151, 41-48 (1992).
- 18.- MARINA RENE, Proyectos prioritarios en Peñoles, Minero Noticias, 151, 49-51 (1992).
- 19.- MARINA RENE, México en la coyuntura minera mundial, Minero Noticias, 151, 49-51 (1992).
- 20.- Indicadores mineros, Minería Camimex, VII, 35-39 (1990).
- 21.- Mercado interno e externo dividem produção mineral, Minérios, 148, 33-35 (1989).
- 22.- Situación actual de la minería mexicana., Minero Noticias, 135, 43-67 (1989).
- 23.- MARINA RENE., Economía minera en México (datos de la SEMIP), Minero Noticias, 133, 13-14 (1989).

- 24.- Perspectivas de la mediana minería., Minero Noticias, 144, 54-60 (1991).
- 25.- Plomo y Zinc, Minero Noticias, 144, 71 (1991).
- 26.- MUÑOS GRAJALES FERNANDO, Nueva tecnología aplicada a sistemas de acarreo continuo con vía, mina la Ciénega, Geomimet, 188, 26-44 (1994).
- 27.- DIRECCION GENERAL DE MINAS, Volumen y valor de la producción minero-metalúrgica en el periodo Enero - Noviembre 1992-1993, (1994).
- 28.- CAMARA NACIONAL DE COMERCIO DE LA CIUDAD DE MEXICO, Compendio de datos y estadísticas de México, México, (1992).
- 29.- CARRASCO A. JORGE., Otorgará Bancomext créditos a 15,000 empresas exportadoras, El Economista, 26, (14 de junio de 1994).
- 30.- SKOOG DOUGLAS. A., WEST DONALD. M., Análisis Instrumental, 2da edición, ed. Interamericana, México, (1987).
- 31- The Educational System Lab Guide., EG & G, Princeton Applied Research, Princeton N.J. (1982).
- 32.- FUERSTENAU D.W., METZGER P.H., Activation of sphalerite with lead ions in the presence of zinc salts., AIME Transaction, 217, 119-123 (1960).
- 33.- GAUDIN A.M., FUERSTENAU D.W., & MAO G.W., Activation and deactivation studies with copper on sphalerite., Mining Eng., 430-436 (1959).
- 34.- STEININGER J., The depression of sphalerite and pyrite by basic complexes of copper and sulfhydryl flotation collectors, AIME Trans., 241, 34-42 (1968).
- 35.- BALDWIN D.A., MANTON M.R., PRATT J.M., & STOREY M.J., Studies on the flotation of sulphides. I. The effect of Cu (II) ions on the flotation of zinc sulphide, Int. J. Miner. Process., 6, 173-192 (1979).

- 36.- SOLECKI J., KOMOSA A., SZCZYPA J., Copper ion activation of synthetic sphalerite with various iron contents, Int. J. Miner. Process., 6, 221-228 (1979).
- 37.- RALSTONE J., & HEALY T.W., Activation of zinc sulphide with Cu^{II}, Cd^{II} and Pb^{II};
I. Activation in weakly acidic media, Int. J. Miner.Process., 7, 175-201 (1980).
- 38.- RALSTONE J., & HEALY T.W., Activation of zinc sulphide with Cu^{II}, Cd^{II} and Pb^{II};
II. Activation in neutral and weakly alkaline media, Int. J. Miner. Process., 7, 203-217 (1980).
- 39.- SZCZYPA J., SOLECKI J., & KOMOSA A., Effect of surface oxidation and iron contents on xantate ions adsorption of synthetic sphalerites, Int. J. Miner. Process., 7, 151-157 (1980).
- 40.- GHIANI M., SATTA F., BARBARO M., & PASSARELLO B., Flotation of sphalerite from pyrite by use of copper sulphate and sodium cyanide., Reagents in the Mineral Industry, 89-93. Roma (1984)
- 41.- YOON R.H., Collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide., Int. J. Miner. Process., 8, 31-48 (1981).
- 42.- POPOV S.R., VUCINIC D.R., STROJET J.W., & DENCA A., Effect of Dissolved lead ions on the ethyl xantate. Adsorption on sphalerite in weakly acidic media., Int. J. Miner. Process., 27, 51-62 (1989).
- 43.- POPOV S.R., VUCINIC D.R., & KACANIC J.V., Flotability and adsorption of ethyl xantate on sphalerite in alkaline medium in the presence of dissolved lead ions., Int.J. Miner. Process., 27, 205-219 (1989).
- 44.- POLING G.W., Reactions between thiol reagents and sulphide minerals., Cap 11. A.M. Gaudin Memorial Volume., AIME, New York (1976).
- 45.- DRASKIC D., GIFING M., PAVLICA J., Cyanide depression of naturally floating sphalerite in the presence of ferrous ions., IMM, 113- 117 (1980).

- 46.- YAKAHIRO Y., YOTSUMOTO H., Study of separation of galena from sphalerite in flotation of complex sulphide ores by a sulphation - flotation method., Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 41 (1979)
- 47.- SOMASUNDARAN P., Role of surface chemistry of fine sulphides in their flotation., In Complex Sulphide Ores Symposium, Rome I.M.M. London, 118-127 (1980)
- 48.- ARNAUD M., PARTYKA S., & CASES J.M., Ethyl xantate adsorption on to Galena and Sphalerite., Colloid and Surface, 37, 235-244 (1989).
- 49.- GAUDIN A.M., BUTTE, MONT., Effect of xanthates, copper sulfate and cyanides on flotation of sphalerite., American Institute Mining & Metallurgical Enginnes, 87, 417-429 (1930).
- 50.- BESSIERE J., CHLIHI K., THIEBAUT J.M., & ROUSSY G., Dielectric study of the activation and deactivation of sphalerite by metallic ions., Int. J. Miner. Process., 28, 1-13 (1990).
- 51.- HOUOT R., & DUHAMET D., Importance of oxigenation of pulps in the flotation of sulfide ores., Int. J. Miner. Process., 29, 77-87 (1990).
- 52.- FUERSTENAUD M.C., SABACKY B.J., On the natural flotability of sulfides., Int. J. Miner. Process., 8, 79-84 (1981).
- 53.- DEDONATO P., CASES J.M., KONGOLO M., & CARTIER A., Stability of the amyl xanthate ion as a function of pH: Modelling and comparison with the ethyl xanthate ion., Int. J. Miner. Process., 25, 1-16 (1989).
- 54.- GONZALEZ CHAVEZ JOSE LUZ., Influència des conditions de potentiel et de complexation sus les mecanismes de flottation des minéraux sulfurés. Application à la separation arsénopyrite / pyrite. Tesis de doctorado, Francia, (1987).
- 55.- HEYES G.W., TRAHAR W.J., The natural flotability of chalcopyrite., Int. J. Miner. Process., 4, 317-344 (1977).

- 56.- GARDNER J.R., & WOODS R., An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite., Int. J. Miner. Process., 6, 1-16 (1979).
- 57.- YAKAHIRO Y., Study on deactivation of sphalerite with sulphuric acid and ferric ion solutions., Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ, 41, 57-73 (1979).
- 58.- AMMOU - CHOKROUNM M., LAMBAZOGLU M., STEINMETZ D., Oxidation ménagée de la chalcopyrite en solution acide; Analyse cinétique des réactions. I. Modèles chimiques. II. Modèles diffusionnels., Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 100, 149 - 177 (1977).
- 59.- ALLISON S.A., Fundamental investigation in to the depression of copper-activated sphalerite., N.I.M. Johannaesbourg, Report No.1953 (1978).
- 60.- STEWART B.V., et al., Desactivation of copper activated with cyanide., N.I.M. Johannaesbourg, Report No.1613, sept (1974).
- 61.- MAROUF B., Nouvelles méthodes de flottation des minerais pyriteux à plomb-zinc-cuivre., Utilisation séquentielle et simultanée d'oxydants et de thiosels., Thèse de Docteur d' état. Nancy, France (1985).
- 62.- MIELCZARSKI J., The role of impurities of sphalerite in the adsorption of ethyl xanthate and its flotation., Int. J. Miner. Prcess., 16, 17-194 (1986).
- 63.- MIELCZARSKI J., In situ ATR-IR spectroscopic study of xanthate adsorption on marcasite., Colloids Surf., 17, 251-271 (1986).
- 64.- COOKE S.R.B., Advances in colloid science, 3, 357 (1950).
- 65.- FINKELSTEIN N.P., ALLISON S.A., LOVELL V.M., & STEWAERT B.V., Natural and induced hydrophobicity in sulphide mineral systems., Am. Inst. Chem. Eng. Sys. Ser., 71, 165-175 (1975).
- 66.- FINKELSTEIN N.P., & ALLISON S.A., Flotation, (A.M. Gaudin Memorial Volume), Vol 1, Am. Inst. Metall. Pet. Eng., New York, N.Y., 414 (1976).

- 67.- EK C.S., Selective flotation of different complex pyritic ores. In: Complex sulfides. Processing of ores, concentrates and by-products., TMS_AIME Fall Extractive Meeting, 83-99 (1985).
- 68.- BULATOVIC S.M., & WYSLOUZIL D.M., Selection of reagents scheme to treat massive sulphide ores In: Complex sulfides. Processing of ores, concentrates and by-products., TMS_AIME Fall Extractive Meeting, 101-137 (1985).
- 69.- LATIMER W.M., Oxidation potentials., Prentice Hall, Inc. New York, (1952).
- 70.- SILLEN L.G., & MARTELL A.E., Stability constants of metal iron complexes - supplement No. 1., Spec. Publ. Chem. Soc. Lond. [25], 865 (1971).