



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

120  
Rey

FACULTAD DE QUIMICA

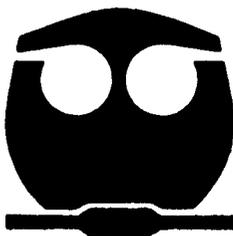
"INFLUENCIA DEL PEROXIDO DE HIDROGENO  
COMO OXIDANTE EN LA FLOTACION DE GALENA  
UTILIZANDO COLECTORES TIPO XANTATO"



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :  
DANIEL REYNA ESTRADA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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

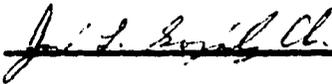
**Presidente:** Prof. José Luz González Chávez  
**Vocal:** Prof. Sergio García Galán  
**Secretario:** Prof. Rosa Elva Rivera Santillán  
**1er. Suplente:** Prof. Tezozómoc Pérez López  
**2do. Suplente:** Prof. Carlos Rodríguez Rivera

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, Laboratorio de Vía Humeda y Electroquímica y Departamento de Química Analítica.  
División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química.  
U.N.A.M.

**Asesor:**

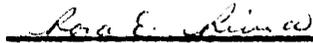
**Dr. José Luz González Chávez**



---

**Supervisor Técnico:**

**Dra. Rosa Elva Rivera Santillán**



---

**Sustentante:**

**Daniel Reyna Estrada**



---

## **Agradecimientos:**

Al jurado calificador

A la UNAM y mis profesores, y en especial a Juan Mario:  
Porque todo ellos me enriquecieron con su conocimientos y que con su ayuda pudieron crecer mi amor por la ingeniería química.

Al Dr. José Luz González Chávez:  
Porque más allá de ser un excelente maestro y persona le considero, mejor aún, un valioso amigo.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán:  
Por su valioso interés y oportunas recomendaciones a este trabajo.

A Homero:  
Por su colaboración dentro de la parte experimental de este trabajo.

A Luz Verónica Viruega Martínez:  
Por todo su interés y atención que tuvo para con este trabajo.

A mis padres; Rebeca Estrada de Reyna y Enrique Reyna Ercambrack:  
Porque son mi tesoro más preciado y les debo todo lo que soy.

A Dios: "Porque ninguna hoja del árbol se mueve sin la voluntad del Señor..."

## **Dedicatorias:**

A mis colegas:  
Ana Isabel, Irlanda, Verónica, Arturo, Moises, Raúl y Sergio, por haberme dado su amistad y haberme acompañado en mi carrera.

A mis amigos de la infancia;  
Mariano Navez Saballa y Homero Polo Muñoz: Porque si durante 24 años lo hemos compartido todo, esto ¿por qué no?.

A ~~El~~ Gabriel Garnica Mendiburo y Familia:  
A él simplemente por ser lo que es...  
y a su familia por aguantarlo.

A mis primos:  
Cristina, Manuel y Alejandro Díaz Estrada; Verónica y Lorena Alarcón; Alejandra, Stella y Mauricio de la Mora; porque también ellos me han ayudado a ser lo que soy (aunque no tengan culpa de nada).

A mis hermanos:  
Enrique, Alfonso, Eduardo y Armando por todo el apoyo que me han dado durante toda mi vida.

A mis padres y abuelos ?.

## **El ser superior y el ser inferior**

**El individuo superior piensa en el precio de sus errores,  
el individuo inferior piensa en el precio de sus favores.**

**El individuo superior tiene hambre y sed de comprender y saber continuamente más y mejor,  
el individuo inferior cree saberlo todo.**

**El individuo superior ama la verdad aunque no conozca muchas verdades,  
el individuo inferior puede conocer muchas verdades pero no ama la verdad.**

**El individuo superior siempre exige más de sí mismo,  
el individuo inferior siempre exige más de los demás.**

**El individuo superior vive de ideales,  
el individuo inferior vive de reglamentos.**

**El individuo superior todo lo que busca lo halla en sí mismo,  
el individuo inferior todo lo que busca lo halla en los demás.**

**El individuo superior no siempre triunfa pero siempre se esfuerza y va logrando,  
el individuo inferior nunca se esfuerza pero a veces se impone.**

**El individuo superior es agradable aunque se esté en desacuerdo con él,  
el individuo inferior es desagradable aunque se esté de acuerdo con él.**

**El individuo superior siempre que actúa aporta,  
el individuo inferior siempre que aparece interrumpe.**

**El individuo superior se preocupa por mejorar su personalidad,  
el individuo inferior se preocupa por mejorar su posición.**

**El individuo superior puede que no conozca todos los detalles, pero se le puede confiar que se encarga de un todo,  
el individuo inferior puede que conozca todos los detalles de algo, pero no es capaz de hacerse responsable de un todo.**

**El individuo superior busca su camino,  
el individuo inferior no.**

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se investiga la posibilidad que existe de explotar de una manera más eficiente las minas en nuestro país, dando un soporte teórico firme sobre el proceso de flotación, en este caso, de la galena. Se investiga el efecto del peróxido de hidrógeno como agente oxidante en el proceso de flotación de galena dentro de un amplio rango de pH de operación. Para realizar la flotación se utilizó un colector de tipo xantato en una celda Hallimond (modificada).

Con este propósito se investigó en el laboratorio la reacción de oxidación de la galena con peróxido de hidrógeno, obteniéndose la estequiometría de la reacción, así como la cinética que rige a este proceso.

Con estos datos fundamentales de la reacción de la galena se procedió a la medición del potencial electrocinético del sistema y la flotación de la galena, en ausencia y presencia, tanto de oxidante como de tensoactivo, para el análisis de rendimiento de separación del sulfuro de plomo del mineral nativo.

Con esto se busca analizar la influencia que tiene el peróxido de hidrógeno en la flotación de galena usando como colector *isopropilxantato*, obteniéndose datos de rendimiento a diferentes valores de pH.

Es así como este trabajo hace una aportación a estas investigaciones con el propósito de brindar mayor información y una estructura formal para la mejor comprensión del proceso de beneficio de minerales por flotación de espuma.

## RESUMEN

En el presente trabajo se investiga la posibilidad que existe de explotar de una manera más eficiente las minas en nuestro país, dando un soporte teórico firme sobre el proceso de flotación, en este caso, de la galena. Se investiga el efecto del peróxido de hidrógeno como agente oxidante en el proceso de flotación de galena dentro de un amplio rango de pH de operación. Para realizar la flotación se utilizó un colector de tipo xantato en una celda Hallimond (modificada).

Con este propósito se investigó en el laboratorio la reacción de oxidación de la galena con peróxido de hidrógeno, obteniéndose la estequiometría de la reacción, así como la cinética que rige a este proceso.

Con estos datos fundamentales de la reacción de la galena se procedió a la medición del potencial electrocinético del sistema y la flotación de la galena, en ausencia y presencia, tanto de oxidante como de tensoactivo, para el análisis de rendimiento de separación del sulfuro de plomo del mineral nativo.

Con esto se busca analizar la influencia que tiene el peróxido de hidrógeno en la flotación de galena usando como colector *isopropilxantato*, obteniéndose datos de rendimiento a diferentes valores de pH.

Es así como este trabajo hace una aportación a estas investigaciones con el propósito de brindar mayor información y una estructura formal para la mejor comprensión del proceso de beneficio de minerales por flotación de espuma.

## INDICE

INDICE GENERAL	v
INDICE DE FIGURAS, GRAFICAS Y TABLAS	vi
1. INTRODUCCION	1
2. GENERALIDADES	3
2.1 Flotación	3
2.2 Fundamentos teóricos de la flotación	7
2.2.1 Reactivos de flotación	7
2.2.2 Antecedentes termodinámicos	10
2.3 Potencial electrónico	16
2.3.1 Doble capa eléctrica (D. C. E.)	16
2.3.2 Electrocinética y electroforesis	20
2.3.3 Potencial Zeta	21
2.3.4 Cambios del potencial electrocinético en la D.C.E.	22
2.3.5 Efecto de la adsorción de iones y moléculas en el potencial Z	24
2.4 El plomo y la galena	25
2.4.1 Características	25
2.4.2 Importancia del plomo	26
2.4.3 Propiedades físicas y químicas	26
2.4.4 Obtención química	28
2.4.5 Aspectos económicos	28
2.4.6 Usos y aplicaciones	33
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	34
4. PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1 Estudio de la reacción de oxidación de la Galena	37
4.1.1 Determinación de la cinética de la reacción	37
4.1.2 Estequiometría de la reacción	38
4.2 Determinación del potencial electrocinético	39
4.3 Flotación de Galena	40
5. RESULTADOS Y DISCUSION	42
5.1 Estudio de la reacción de oxidación de la Galena	42
5.1.1 Determinación de la cinética de la reacción	42
5.1.2 Estequiometría de la reacción	44
5.2 Determinación del potencial electrocinético	45
5.3 Flotación de Galena	47
6. CONCLUSIONES	62
7. BIBLIOGRAFIA	63

## INDICE DE FIGURAS, GRAFICAS Y TABLAS

Tabla 1. Leyes de distintos yacimientos y distritos mineros.	2
Tabla 2. Propiedades físicas del plomo.	27
Tabla 3. Propiedades físicas de la galena.	28
Tabla 4. Nuevos proyectos de explotación de yacimientos conteniendo plomo.	29
Tabla 5. Producción de plomo según entidad federativa y principales municipios.	32
Tabla 6. Granulometría de la muestra utilizada.	37
Figura 1. Modelo de una celda de flotación modelo Agitair.	4
Figura 2. Diagrama de flujo de una planta de flotación simple.	5
Figura 3. Flotación de minerales complejos.	6
Figura 4. Colector sobre mineral de galena.	8
Figura 5. Angulo de contacto.	10
Figura 6. Energía libre total de la película de agua en contacto con el sólido dependiente de su espesor.	12
Figura 7. Probabilidad de colisión y adhesión estable entre el mineral y el aire.	13
Figura 8. Diagrama de Potencial vs. pH de la galena.	14
Figura 9. Doble capa eléctrica y potencial $\zeta$ .	18
Figura 10. Espectro infrarrojo de la galena condicionada con $K_2SO_4$ 0.1 M.	34
Figura 11. Isoterma de adsorción del etilxantato en galena.	35
Figura 12. Espectro infrarrojo de la galena condicionada con $EtX^-$ .	36
Figura 13. Aparato para la experimentación de la reacción de la galena con el peróxido de hidrógeno.	37
Figura 14. Condicionamiento del sistema para la flotación.	41
Figura 15. Aparato para la experimentación de las flotaciones de galena utilizando <i>isopropilxantato</i> como colector.	41
Gráfica 1. Datos de exportación de plomo.	30
Gráfica 2. Producción de plomo en México.	31
Gráfica 3. Potencial vs. tiempo, pH = 3	42
Gráfica 4. Potencial vs. tiempo, pH = 6	43
Gráfica 5. Potencial vs. tiempo, pH = 9	43
Gráfica 6. Potencial vs. tiempo, pH = 12	44
Gráfica 7. Estequiometría de la reacción entre la galena y el peróxido de hidrógeno.	45
Gráfica 8. Potencial $\zeta$ . Sistema de galena (y oxidante).	46
Gráfica 9. Potencial $\zeta$ . Sistema de galena-xantato (y oxidante).	46
Gráfica 10. Flotación de galena en ausencia de oxidante.	48
Gráfica 11. Flotación de galena con oxidante $1 \cdot 10^{-4}$ M.	49
Gráfica 12. Flotación de galena con oxidante $5 \cdot 10^{-4}$ M.	49
Gráfica 13. Flotación de galena con oxidante $1 \cdot 10^{-3}$ M.	50
Gráfica 14. Flotación de galena con oxidante $5 \cdot 10^{-3}$ M.	50
Gráfica 15. Flotación de galena con oxidante $1 \cdot 10^{-2}$ M.	51
Gráfica 16. Flotación de galena con colector $1 \cdot 10^{-4}$ M.	52

Gráfica 17. Flotación de galena con colector $5 \cdot 10^{-4}$ M.	52
Gráfica 18. Flotación de galena con colector $1 \cdot 10^{-3}$ M.	53
Gráfica 19. Flotación de galena con colector $5 \cdot 10^{-3}$ M.	53
Gráfica 20. Flotación de galena con colector $1 \cdot 10^{-2}$ M.	54
Gráfica 21. Flotación de galena en el rango de pH 3 a 4.	55
Gráfica 22. Flotación de galena en el rango de pH 4 a 5.	56
Gráfica 23. Flotación de galena en el rango de pH 5 a 6.	56
Gráfica 24. Flotación de galena en el rango de pH 6 a 7.	57
Gráfica 25. Flotación de galena en el rango de pH 7 a 8.	57
Gráfica 26. Flotación de galena en el rango de pH 8 a 9.	58
Gráfica 27. Flotación de galena en el rango de pH 9 a 10.	58
Gráfica 28. Flotación de galena en el rango de pH 10 a 11.	59
Gráfica 29. Flotación de galena en el rango de pH 11 a 12.	59
Gráfica 30. Flotación de galena en el rango de pH 12 a 13.	60
Gráfica 31. Variación del pH en la flotación.	61

## 1. INTRODUCCION

La minería en México ha cobrado gran importancia y desarrollo en el presente siglo. En 1905, quedó organizada en Monterrey, N. L., la Compañía Fundidora de Hierro y Acero de Monterrey, N. L., iniciándose así la industria siderúrgica mexicana. Esta compañía, junto con otras más, establecidas entre 1880 y el siglo XX, muestran el tránsito de una minería basada fundamentalmente en la producción de metales preciosos a una minería de metales industriales. La producción de plomo y zinc cobra gran importancia hasta 1926, como resultado del empleo creciente de la flotación selectiva. Se calcula que en México existen 94 plantas de beneficio de minerales.[1]

El plomo es uno de los metales no ferrosos más importantes en la metalurgia a nivel industrial, junto con el antimonio, arsénico, bismuto, estaño, cadmio, cobre, molibdeno, tungsteno y zinc. Tiene una amplia gama de aplicaciones y usos, principalmente en su forma metálica. Es constituyente de una extensa variedad de aleaciones de uso corriente, y en estado refinado se utiliza para la fabricación de plomería, balas y recubrimientos. Posee la capacidad de absorber radiaciones de longitud de onda corta y alta energía, por lo que esta característica le da una importancia extraordinaria tanto en el manejo de material radioactivo, como protector contra los rayos X.

El plomo se encuentra en la naturaleza raramente en forma metálica y, cuando esto sucede, en muy pequeñas cantidades. Generalmente se le encuentra combinado con otros elementos formando minerales, principalmente azufre con el que constituye la galena. Debido a esto requiere de una serie de etapas para su separación y tratamiento para la obtención del plomo metálico de alta pureza o sales, según se requiera.

Una gran cantidad de procesos químicos y físicos son utilizados en la metalurgia extractiva para la obtención de un metal a partir de su mineral. Uno de los primeros pasos en el proceso de tratamiento y purificación del mineral es el beneficio por flotación de espuma, el cual está caracterizado por la separación sólido-sólido que tiene lugar; este proceso provee los medios de separación de los componentes valiosos de una mena, produciendo así un concentrado mineral adecuado para alimentar eficientemente las siguientes etapas del tratamiento.

A juzgar por la escala en que se utiliza, ya que se tratan millones de toneladas de mineral anuales, el método de flotación por formación de espuma para la concentración de menas es una de las aplicaciones más importantes de la química de superficies.[2]

La flotación ha permitido el beneficio de yacimientos minerales complejos y de baja ley debido a que tiene una alta selectividad en comparación con otros tratamientos de separación sólido-sólido. Las leyes de los minerales son variables, dependiendo del génesis del yacimiento y otros factores. La tabla 1 da ejemplos de las distintas leyes de varios yacimientos importantes.

La mayor parte del cobre, níquel, molibdeno, plomo y zinc del mundo se obtienen a partir de minerales que se concentran primeramente por medio de flotación. La mayor parte de los fosfatos y potasa que se necesitan para los fertilizantes se concentran también por flotación. Además, la flotación se utiliza comúnmente para recuperar carbón fino y para concentrar una gran cantidad de productos minerales como fluoroespato, barita, arena de vidrio, óxido de hierro, pirita, mineral de manganeso, arcilla, feldespatos, mica, espodumeno, bastnaesita, calcita, granate, distena y talco.

**Leyes de distintos yacimientos y distritos mineros. [3]**

Yacimiento Mineral Gochico, Son.	648 ton/año de Pb.	Ley 0.45%
Unidad Minera de Tayoltita, Dgo.	168 ton/año de Pb.	Ley 0.1%
Dto. Min. Sn. Martín, Zac.	4380 ton/año de Pb.	Ley 3%
Dto. Min. de Santa Eulalia, Chih.	14400 ton/año de Pb.	Ley 3%
Dto. Min. La Encantada, Coah.	21900 ton/año de Pb.	Ley 5%
Yac Min Naica, Chih.	47742 ton/año de Pb.	Ley 4.36%
Dto. Min. Sn. Fco del Oro, Chih.	35952 ton/año de Pb.	Ley 4.28%
Dto. Min. de Velardeña, Dgo.	11000 ton/año de Pb.	Ley 3.44%
Dto. Min. de Charcas, S.L.P.	28876 ton/año de Pb.	Ley 0.27%

Tabla 1.

Además de su principal aplicación para separar unos minerales de otros, la flotación y las modificaciones al proceso de flotación tienen muchas aplicaciones en otros campos. Entre ellos se incluye la recuperación de aceite de arenas, el destintado de los papeles de desecho, la flotación de sólidos a partir de agua blanca en la producción de papel, la flotación de impurezas de los chfcharos y la flotación de granzas de trigo [4].

El método se basa en hacer flotar algunos constituyentes determinados de un mineral. A partir de este sencillo concepto se ha desarrollado una técnica refinada de gran versatilidad en sus aplicaciones y gran sensibilidad para la separación. Sin embargo, a pesar de la gran importancia económica que ofrecen los procesos de flotación, nunca han despertado un interés científico que permita su mejoramiento y optimización, desconociéndose hasta hace relativamente poco tiempo, los fundamentos teóricos que lo rigen. Lo anterior se debe a que el proceso de flotación no ha sido producto de investigaciones básicas, sino que se ha desarrollado a través de los años de manera empírica, y hasta investigaciones más recientes, como resultado de ensayos llevados a cabo a ciegas. Por ejemplo, uno de los agentes más importantes que se utilizan en el proceso de la flotación es la utilización de sustancias tensoactivas llamadas colectores; en un inicio se empleaban como colectores, el aceite de eucalipto por la sencilla razón de que proporcionaban el resultado deseado. Durante la segunda mitad del siglo pasado se ensayaron procedimientos rudimentarios de flotación y en 1905 aparece la primera patente del proceso cedida a H. L. Sulman, H. F. Picard y J. Ballot.

En 1919, a C. L. Perkins se le ocurrió la idea de usar como colectores, en lugar de aceites complejos, compuestos orgánicos poco solubles y relativamente fáciles de oxidar, pero en la patente no se daba ninguna explicación teórica.[2]

En las últimas décadas ha ido creciendo la investigación encaminada a comprender más a fondo los fundamentos y mecanismos que se encuentran involucrados en el fenómeno de la flotación por espuma, como proceso de separación de minerales.

## **2. GENERALIDADES**

### **2.1 Flotación**

La flotación es el proceso para separar minerales más utilizado en la actualidad. Es un proceso de separación de minerales finamente molidos en su medio natural de asociación. La preparación (o beneficio) de minerales es el tratamiento de esos materiales en las minas o cerca de ellas para producir uno o varios concentrados de minerales valiosos y residuos que se componen de desechos, minerales menos valiosos o no seleccionados.

La flotación se utiliza para tratar minerales metálicos, los cuales se trituran, en general, más finos que la malla 48 y ciertos minerales no metálicos más finos que las mallas 10 a 28. Por lo común, una celda de flotación no puede mezclar y suspender adecuadamente las alimentaciones más gruesas, debido a que el gránulo sería demasiado pesado para el transporte con el aire hacia la superficie espumosa. La finura de la molienda se determina por el tamaño de la partícula al que se liberan los minerales deseados o se separan las partículas de la ganga (desechos). Los minerales se deben moler hasta el punto de liberación completa o casi completa. Aun cuando esto se podría lograr quizá mediante una trituración gruesa (estos yacimientos se caracterizan por tener una malla de liberación superior a  $50 \mu\text{m}$ ), se requiere en todos los casos la molienda hasta malla 10 y hasta un punto más fino que la malla 48, en la mayoría de las operaciones, antes de la flotación. La molienda se hace en molinos de bolas o varillas, en circuitos cerrados, con clasificadoras. La división final del material permite tener una interfase extensa para el transporte de los gránulos hidrofóbicos en el medio acuoso.

En las máquinas de flotación, el mineral se suspende en agua a una densidad de pulpa que va, por lo general, de 15 a 35% de sólidos por medio de agitación mecánica o por aire. Las superficies de las partículas minerales específicas se tratan con productos químicos, denominados promotores o colectores, que hacen que esas partículas se vuelvan ávidas de aire y repelan el agua (hidrofóbicas, es decir, determinan la formación de un ángulo de contacto finito). El punto principal de la flotación es la existencia de una tendencia selectiva de algunas partículas a adherirse a burbujas de aire y de otras por adherirse al agua.

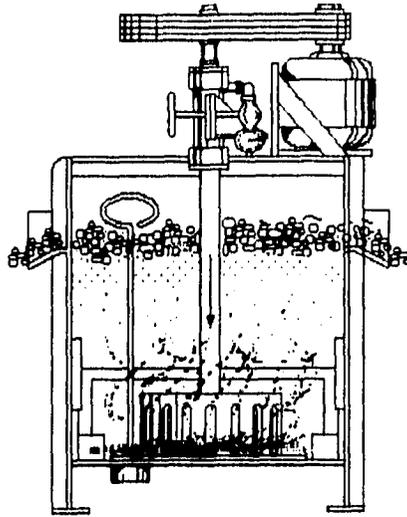


Figura 1. Modelo de una celda de flotación modelo Agitair, distribuida por la Galigher Co. El propulsor es un disco plano, cubierto de caucho, con dedos de acero que se extienden hacia abajo desde la periferia. Un estabilizador cubierto de caucho o "pelador de burbujas" elimina los puntos muertos en la zona de agitación y mejora el contacto entre las burbujas de aire y el mineral. El grado de aireación se controla mediante la regulación de la presión del aire en cada celda con una válvula de aire individual. Se proporciona aire a razón de 1.5 lb/in<sup>2</sup>.

Hay que tomar en cuenta que la mayoría de los minerales protegidos adecuadamente de la contaminación se adhieren al agua y no al aire y sin embargo los mismos minerales, particularmente la mayoría de los sulfuros, pueden ser obligados a adherirse al aire por el uso de colectores. Quizá todos los minerales puedan hacerse adherentes al aire, pero esto no puede ser efectuado cuando existen otros minerales presentes retenidos en el agua. Además es muy importante hacer notar que los cambios en las características de la superficie de los minerales debido a la oxidación y otros procesos afectan de manera considerable la facilidad con que pueden hacerse adherentes al aire por el uso de tensoactivos.

En muchos casos, se obtienen mejores resultados en la flotación, al precondicionar el mineral con los reactivos, antes de la flotación propiamente dicha. A veces se agregan colectores aceitosos al circuito de molienda, para asegurar la dispersión. Para una selectividad apropiada, se requiere a veces un tiempo definido de contacto entre reactivos y el mineral y esto se logra, por lo común, mezclando el reactivo y la pulpa de mineral en un acondicionador, que consiste en un tanque cilíndrico con una hélice vertical.

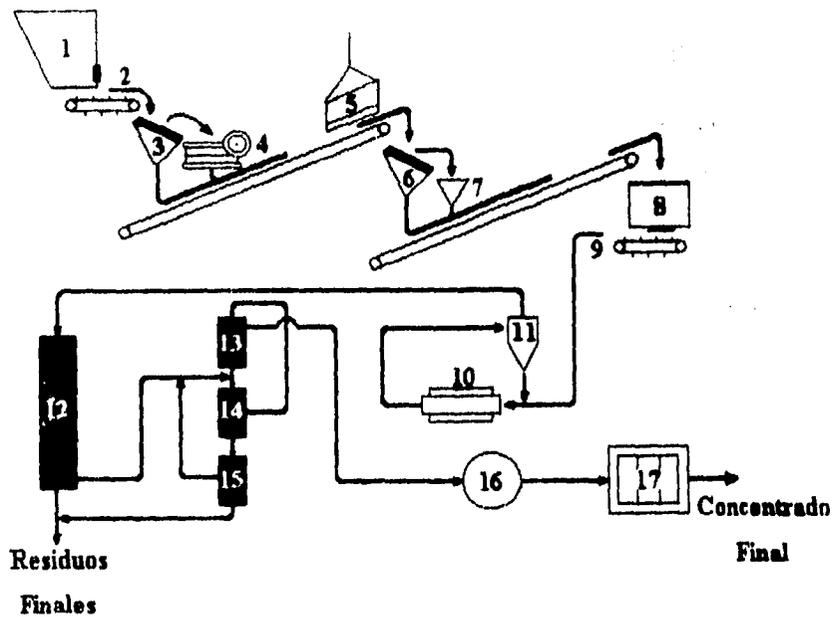


Figura 2. Diagrama de flujo de una planta de flotación simple. 1 Tolva para mineral grueso; 2 alimentador; 3 criba; 4 trituradora de quijadas; 5 imán; 6 malla vibratoria; 7 trituradora cónica secundaria; 8 tolva para minerales finos; 9 alimentador; 10 molino de bolas; 11 ciclón; 12 flotación de devastador; 13 flotación de relimpieza; 14 flotación de limpieza; 15 flotación de limpieza y expulsión; 16 espesador; 17 filtro.

Con agitación vigorosa y una buena aireación en la presencia de un espumador, se forma una capa de espuma en la parte superior de la máquina de flotación. Los minerales finamente divididos, ávidos de aire se adhieren a las burbujas de aire y ascienden a la superficie donde se reúnen en la espuma y se retiran por medio de desnatado. Los minerales que no se desean se hacen no flotables, ya sea dejando sus superficies intactas sin la absorción de colector o mediante el uso de agentes modificadores [4].

La flotación se lleva a cabo en máquinas o celdas de flotación. Una planta de beneficio de mineral consta de una serie de múltiples celdas de flotación conectadas en red para la flotación de grandes cantidades de mineral. Una celda tiene en promedio un volumen de 400 ft<sup>3</sup>.

Los concentrados deseados de la flotación pueden ser ya sea el producto de la espuma que se reúne en la parte superior o el producto del subflujo. En el caso de los minerales de sulfuros metálicos de cobre, molibdeno, níquel, plata, plomo, oro nativo y

zinc, se recogen en la espuma. En la flotación de arena de vidrio, los minerales portadores de hierro se retiran al flotar la espuma, mientras que los productos valiosos de sílice de grado elevado aparecen en el subflujó.

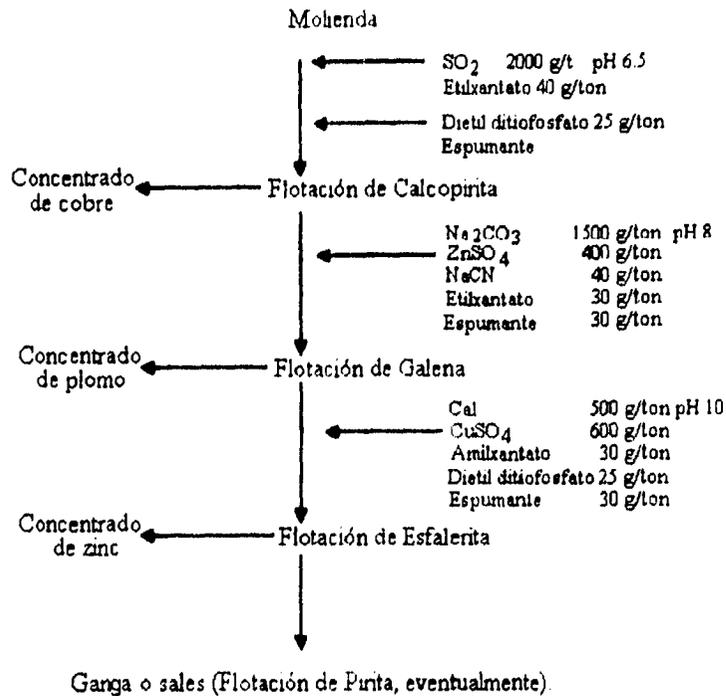


Figura 3. Flotación de minerales complejos.

Muchas veces se tiene toda una cadena de equipos de flotación en secuencia, que tienen por objeto separar selectivamente una mezcla de minerales que se encuentran en el mineral nativo de la mina. Mediante el control adecuado de reactivos para la flotación y del pH, se pueden llevar a cabo una serie de separaciones sucesivas en forma económica con minerales complejos. Cada fase depende de las diferencias inherentes en las propiedades químicas de las superficies de las especies minerales presentes en forma de pequeños núcleos [5].

El proceso de flotación tiene las ventajas de ser económico y altamente selectivo. El costo (1970) de las celdas de flotación de tamaño promedio de 400 ft<sup>3</sup> es de, aproximadamente, 15 dolares por pie cúbico de volumen de celda. Existen tamaños menores de celdas de un costo más elevado de capacidad, por ejemplo, las celdas de 60 ft<sup>3</sup> cuestan de 25 a 30 dólares por ft<sup>3</sup> de volumen. En general, las plantas de flotación de espuma son operaciones de concentración completamente integradas, con equipos instalados para trituración, molienda, clasificación por tamaños, manejo de materiales y

recuperación de agua. Por consiguiente, el costo real de la sección de flotación de una planta es una parte pequeña del costo general de capital. Las plantas de sulfuro grandes (10,000 ton/día y mayores) cuestan aproximadamente, 1500 dólares por ton y por día para una planta de un solo producto, o bien, 2000 dólares para una planta de productos múltiples.

## 2.2 Fundamentos teóricos de la flotación

En el proceso de flotación se involucran tres fases diferentes.

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

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

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

Las propiedades en las fronteras de estas fases, determinan el proceso de flotación.

### 2.2.1 Reactivos de flotación

Cerca del 50% del costo de operación de una planta de beneficio por flotación de espuma corresponde a los reactivos de la flotación. La selectividad se consigue empleando varios tipos de reactivos químicos.

#### Colectores o promotores

Los colectores o promotores son sustancias tensoactivas que proporcionan a las superficies de los minerales que se van a flotar un recubrimiento repelente al agua (hidrofóbicas), haciéndolas más susceptibles a la adhesión al aire, por lo que al chocar y adherirse a las burbujas de aire asciende con éstas. La adhesión preferente al aire que al agua, es una propiedad peculiar de los compuestos solubles que tienen cadenas hidrocarbonadas. Estos compuestos deben contener grupos que interactúan

desfavorablemente con el agua, y que estén orientados hacia la fase acuosa en la interfase sólido-solución. Las moléculas orgánicas que son solubles en un solvente polar como el agua tienen un grupo polar y uno no polar en la molécula, tal como lo demostró A. F. Taggart [2], explicando así la acción del colector. Las excepciones se presentan cuando existen cantidades pequeñas de sustancias orgánicas en el medio o en el material nativo. Los colectores típicos para la flotación de sulfuros metálicos y los materiales

nativos son del tipo sulfhídrido: xantatos,  $(ROCS_2^-)$ ; los ditioposfos,  $\begin{matrix} R-O \\ R-O \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} P \begin{matrix} =S \\ S^- \end{matrix}$  en donde R es un grupo alquílico de dos a cinco átomos de carbono; el dixantógeno y el monotiocarbamato. El colector ionizado se absorbe en un mineral de sulfuro con aglutinante a través de los átomos de azufre. El grupo alquílico, dirigido hacia el seno de la solución con el grupo polar anclado en la interfase sólido-líquido, proporciona el recubrimiento repelente al agua tal como lo ilustra la figura 4. En general se utilizan cantidades del orden de 0.01 a 0.2 lb de reactivo/ton de mineral.

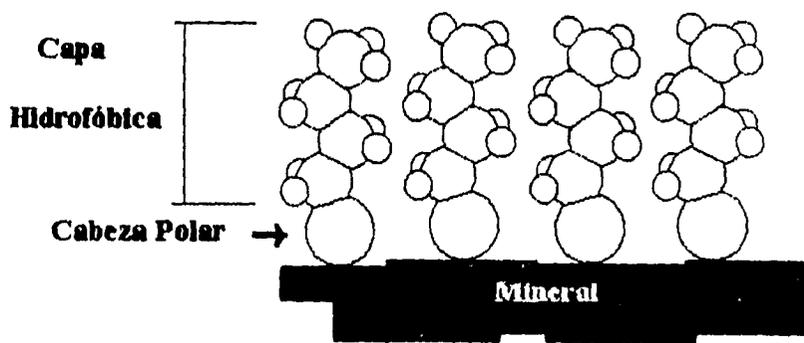


Figura 4. Colector sobre mineral de galena.

Se utilizan ácidos grasos crudos o refinados y sus jabones, sulfatos de petróleo y ácidos grasos sulfonados como colectores en la flotación de fluoroespato, fosfato de roca, mineral de hierro y otros materiales no metálicos. En estas operaciones, las dosificaciones de los reactivos son mucho más altas, del orden de 0.2 a 2 lb/ton de mineral.

Se utilizan mucho los colectores catiónicos, como aminas grasas y sales de aminas, para la flotación de cuarzo, potasa y minerales de silicatos, en cantidades de 0.1 a 1 lb/ton.

El combustóleo y el queroseno se emplean como colectores para carbón, grafito, azufre y molibdenita, puesto que los absorben con facilidad esos materiales naturalmente hidrofóbicos. De hecho, con frecuencia se puede utilizar un espumador sólo para la flotación de esos minerales. Esos hidrocarburos se usan también como expansores o diluyentes en la flotación de materiales no metálicos, como sulfonatos, ácidos grasos y aminas grasas.

### **Espumantes**

Los espumantes se añaden para formar una espuma transitoria que facilita el transporte del mineral flotante sobre el borde de la celda de flotación. La espuma formada debe ser estable para la adecuada flotación para que al reventarse una burbuja de espuma, el mineral concentrado no se precipite de nuevo. Los agentes más comunes son los alcoholes de cadena corta ramificada. Los espumantes que se utilizan con frecuencia son el aceite de pino, el ácido cresílico, el éter de polipropilén glicol y alcoholes alifáticos de 5 a 8 carbonos, el alcohol metilamílico. Las cantidades de espumantes que se requieren suelen ser de 0.01 a 0.2 lb/ton. El espumante también provee una zona donde las partículas de mineral que no han flotado puedan ser separadas del concentrado de flotación.

### **Modificadores**

Los modificadores de la flotación incluyen varias clases de productos químicos, como se describe más adelante. Su función es efectuar cambios en la solución o en las superficies de los minerales tales que faciliten la flotación de la especie de interés.

· *Activantes* Se usan activantes para lograr que la superficie de un mineral se preste al recubrimiento con el colector. Por ejemplo, se utiliza ion cúprico para activar la esfalerita (ZnS), haciendo que su superficie sea capaz de absorber un xantato o un colector ditiofosfato. Se emplea sulfuro de sodio para recubrir minerales oxidados de cobre y plomo, para poder hacer que floten mediante un colector de mineral de sulfuro. Esta activación tiene por objeto incrementar ya sea el rendimiento, la rapidez de la reacción o la selectividad en la flotación de minerales complejos.

· *Reguladores de alcalinidad* Se emplean reguladores de alcalinidad, como cal, sosa caústica, cenizas de sosa y ácido sulfúrico para controlar o ajustar el pH, que es un factor crítico en muchas separaciones por flotación, tal y como lo demostró A. M. Gaudin [2]. Las variaciones en los valores de pH repercuten en el rendimiento de la flotación.

· *Depresores* Los reactivos depresores ayudan a mejorar la selectividad (la precisión de la separación), impidiendo que floten minerales que no se desean. Son típicos el cianuro de sodio o calcio para deprimir la piritita ( $\text{FeS}_2$ ), mientras

que hacen flotar la galena (PbS), esfalerita (ZnS), o sulfuros de cobre; sulfato de zinc para deprimir la esfalerita, haciendo flotar la galena; ferrocianuro de sodio para deprimir sulfuro de cobre, mientras flota la molibdenita (MoS<sub>2</sub>); cal para deprimir la pirita; silicato de sodio para deprimir el cuarzo; quebracho para deprimir la calcita (CaCO<sub>3</sub>) durante la flotación de fluorita (CaF<sub>2</sub>); sulfonatos de lignina y dextrinas para deprimir el grafito y talco durante la flotación de sulfuro.

· *Dispersores o defloculantes* Los dispersores o defloculantes son importantes para controlar limos que, a veces, obstaculizan la selectividad y aumentan el consumo de reactivos. Con este fin se utilizan cenizas de sosa, cal, silicato de sodio y sulfonatos de lignina.

La cantidad de agentes modificadores que se utilizan varía mucho y va de 0.05 lb/ton hasta de 5 a 10 lb/ton según el reactivo y el problema metalúrgico.

### 2.2.2 Antecedentes termodinámicos.

#### Angulo de contacto

Para el proceso de flotación, está claro que una partícula de mineral debe de ser capaz de adherirse a una burbuja de aire para hacerlo flotable. A los minerales que se adhieren al aire y no al agua se les denomina hidrofóbicos y, termodinámicamente hablando se dice que forman un ángulo de contacto finito.

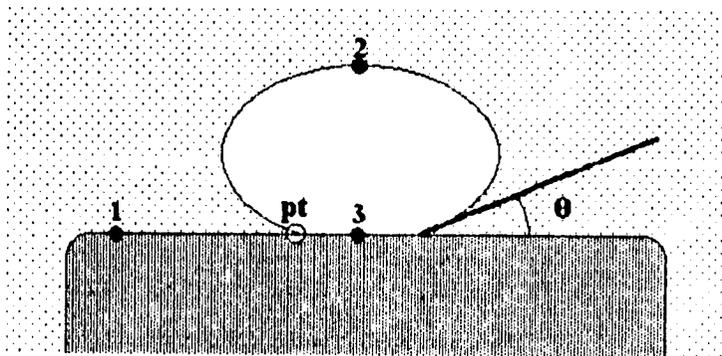


Figura 5. Angulo de contacto en el contacto de tres fases

Cuando se tiene una burbuja de aire adherida al mineral se tienen tres áreas de contacto de fases (interfases). Esto se observa en la figura 5. La primera es la interfase del líquido con el mineral sólido (1); la segunda, el líquido con el aire (2) y la tercera, el mineral sólido con el aire (3). Donde se unen las tres interfases tenemos un límite trifásico entre la partícula, la solución y la burbuja de gas (pt). La condición general de la termodinámica para favorecer la flotación es un ángulo de contacto finito en los límites del punto trifásico.

La ecuación de Young, modificada para tomar en cuenta la influencia del vapor de agua en la fase gaseosa, define el ángulo de contacto en términos de las tres tensiones interfaciales,

$$(1) \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

siendo  $\gamma_{sv}$  la tensión interfacial sólido-vapor,  $\gamma_{lv}$  la tensión interfacial líquido vapor y  $\gamma_{sl}$  sólido-líquido.

La relación de Dupré de la energía libre reemplazando la unidad de área de la interfase entre el sólido y el líquido por la interfase sólido gas:

$$(2) \quad \Delta\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

que combinada con la ecuación de Young queda:

$$(3) \quad \Delta G = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1)$$

Entonces se puede observar en la ecuación (3), que para cualquier ángulo de contacto finito, habrá un decremento de la energía libre al ser atacado el mineral por una burbuja de aire y por tanto la adhesión es termodinámicamente favorable. Luego entonces, el criterio para que se tenga un ángulo de contacto finito es:

$$(4) \quad \gamma_{sv} - \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$$

En general esta condición no ocurre en los minerales sulfurados, por lo que hay que tratar el mineral con un agente tensoactivo (colector) que se absorba en la interfase de la solución con el mineral que haga decrecer el valor de  $\gamma_{sv}$  de manera más significativa que  $\gamma_{sl}$ , asumiendo que  $\gamma_{lv}$  permanece sin cambio. Fuerstenau y Raghavan [6] demostraron que es en la interfase entre el líquido y el sólido donde se adsorbe el colector para permitir la flotación, mientras que para la interfase líquido gas intervienen los espumantes que no alteran el propósito del colector.

La importancia de la interfase líquido sólido se aprecia claramente al considerar el trabajo de adhesión,  $W_a$ , en relación al trabajo de cohesión del agua,  $W_c$ . Teniendo  $W_c = 2\gamma_{lv}$  y  $W_a = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$  y sustituyendo en la ecuación de Young,  $W_a - W_c = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1)$

Podemos observar que  $\theta$  es finito cuando  $W_a < W_c$ . El trabajo de adhesión, es el trabajo requerido para separar el líquido de la interfase líquido-sólido, mientras que el trabajo de cohesión es el trabajo para separar el líquido en dos partes. Al ser menor el trabajo de adhesión que el trabajo de cohesión, se deduce que el contacto entre el líquido y el mineral se ve desfavorecido. La acción del colector deberá disminuir el valor de  $W_a$  por debajo de  $144 \text{ erg cm}^{-2}$ .

Frumkin [6] consideró la diferencia entre sistemas hidrofóbicos e hidrofílicos como la diferencia en la energía libre total de la película de agua en contacto con el sólido dependiente de su espesor. En la figura 6 se observa esta dependencia de la energía libre de la película de agua en tres casos diferentes.

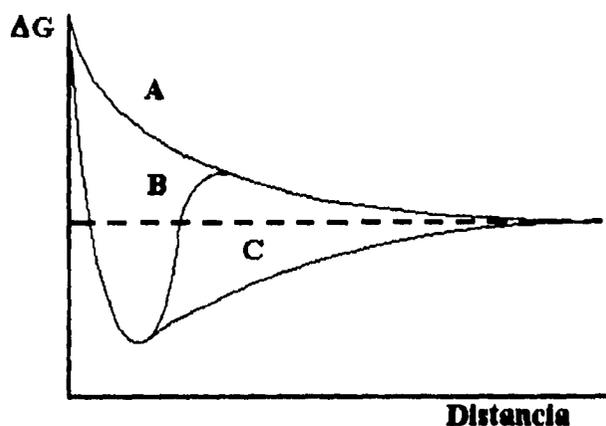


Figura 6. Energía libre total de la película de agua en contacto con el sólido dependiente de su espesor.

La curva A representa un sólido hidrofílico, en la que la capa de líquido moja la superficie y es estable. En el caso de la curva C describe un sistema con un sólido fuertemente hidrofóbico en su superficie, en la que la energía libre disminuye junto con el espesor de la película de agua. Si una burbuja de aire se aproxima a la superficie, la película de agua disminuirá su espesor espontáneamente y la burbuja entrará en contacto con la superficie. En la curva B existe una barrera energética que habrá de ser superada para que la burbuja se adhiera a la superficie. En la realidad los sistemas hidrofóbicos son más semejantes a la curva B, siendo la diferencia la magnitud de la barrera energética.

### Efecto del tamaño de la partícula sobre la flotación

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

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

$$F_f = F_{pb} + F_a$$

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

La figura 7 muestra que la probabilidad de colisión es proporcional a las dimensiones de la partícula. La probabilidad se reduce cuando la partícula es más grande debido al aumento de las fuerzas de repulsión entre las partículas.

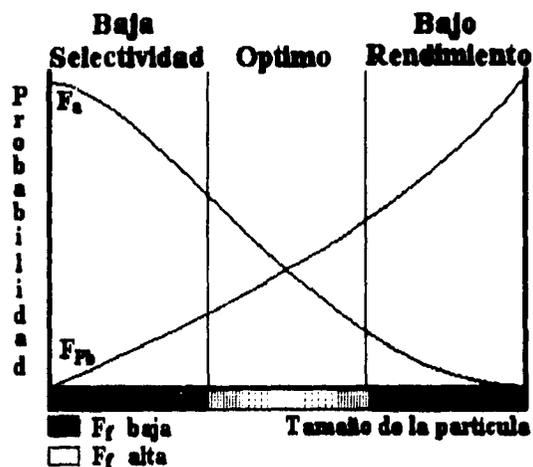


Figura 7. Probabilidad de colisión y adhesión estable entre el mineral y el aire. La curva  $F_a$  representa la probabilidad de adhesión estable entre la burbuja de aire y la partícula del mineral; la curva  $F_{pb}$  representa la probabilidad de colisión entre el aire y la partícula. Horizontalmente se grafica el tamaño de la partícula, incrementándose hacia la derecha y, verticalmente se grafica la probabilidad de colisión y de colisión estable, incrementándose hacia arriba. Mientras más oscuro sea el color de la banda inferior más pobre es la probabilidad de flotación y/o su selectividad, y mientras más claro sea este color mejor es la probabilidad de flotación del mineral deseado.

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

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

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

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

#### Oxidación de minerales sulfurados.

Los diagramas de potencial-pH para minerales sulfurados muestran que la zona de estabilidad está limitada por:

- 1) Hacia pH ácido por disolución de cationes metálicos y formación de  $H_2S$
- 2) A pH alcalino por disolución de aniones óxido-metálicos y formación de  $HS^-$

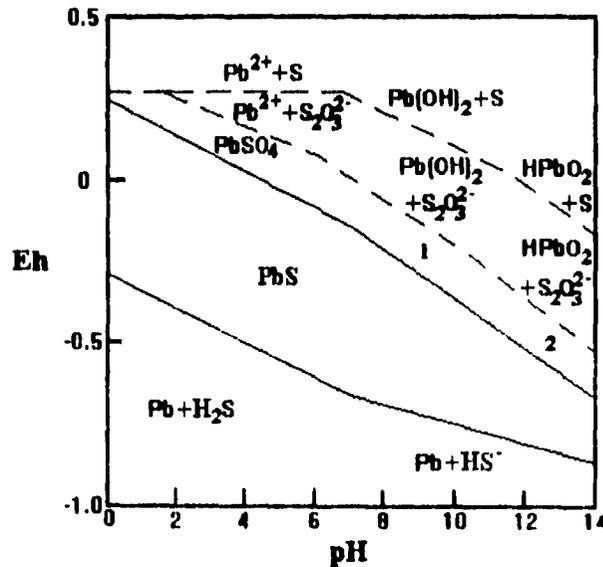


Figura 8. Diagrama de Potencial vs. pH de la galena. Se muestra la región de estabilidad (líneas sólidas) y de metaestabilidad (líneas cortadas) para el mineral. El número 1 indica el paso a  $Pb(OH)_2 + SO_4^{2-}$ ; el número 2 indica las especies  $HPbO_2^- + SO_4^{2-}$ . Las líneas de equilibrio corresponden a especies disueltas a  $1 \cdot 10^{-3}$  M. [6]

- 3) En bajo potencial para la reducción del metal y desprendimiento de  $H_2S$  o  $HS^-$
- 4) Potencial alto por la oxidación de cationes metálicos, hidróxidos metálicos o aniones óxido-metálicos e iones sulfuro o sulfato.

El proceso más importante en la flotación es la oxidación, ya que la oxidación del mineral en la pulpa al contacto con el aire puede influir en la eficiencia de la flotación.

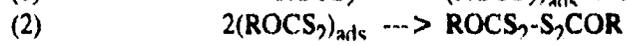
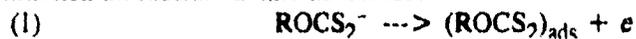
Las reacciones de oxidación y reducción de la galena se representan en la figura 8 en el diagrama de Potencial-pH

A excepción en pH bajos, el proceso de oxidación más favorable desde el punto de vista termodinámico es la formación de sulfato. Sin embargo, el equilibrio sulfuro-sulfato es excesivamente lento y un alto sobrepotencial se requiere para que el sulfato se forme a una velocidad significativa. Es por esto por lo que en situaciones prácticas los sulfuros presentan una basta región de metaestabilidad, la cual se extiende a los límites de la formación de otros aniones oxidados y azufre.

### Oxidación de colectores.

Prácticamente todos los minerales necesitan de la presencia de un colector para hacer la flotación eficiente, y aún aquellos que pueden flotar naturalmente son ayudados con la adición de colectores. El primer estudio de la velocidad de oxidación de los colectores con el grupo tiol, fue llevado a cabo por Tolun y Kitchener utilizando técnicas polarográficas. [6]

Utilizando electrodos hechos con metales nobles, los colectores xantato son oxidados a sus correspondientes dixantógenos. La cinética de este proceso indica que atraviesa un radical xantato adsorbido:



ó



Los iones xantato son específicamente adsorbidos a bajos potenciales en el platino, pero el ángulo de contacto es cero. Un ángulo de contacto es finito sólo cuando el potencial se encuentra arriba en el cual la formación de dixantógeno tiene lugar.

La explicación a esto se puede deber a que las cortas cadenas hidrocarbonadas (de etil hasta pentil) resienten la influencia de la carga iónica. La fuerte atracción de la carga en los grupos polares del colector disminuyen el efecto hidrofóbico de los grupos vecinos  $CH_2$  disminuyendo su propiedad hidrofóbica. Sin embargo, cuando la carga es removida por oxidación, y el radical xantato resultante es quimisorbido sobre la superficie del mineral o enlazado al átomo metálico u otro radical xantato en dixantógeno, la polaridad de la cabeza del xantato se ve disminuida. Así las cadenas hidrocarbonadas no se ven afectadas por la polaridad de la cabeza, siendo el factor

- 3) En bajo potencial para la reducción del metal y desprendimiento de  $H_2S$  o  $HS^-$
- 4) Potencial alto por la oxidación de cationes metálicos, hidróxidos metálicos o aniones óxido-metálicos e iones sulfuro o sulfato.

El proceso más importante en la flotación es la oxidación, ya que la oxidación del mineral en la pulpa al contacto con el aire puede influir en la eficiencia de la flotación.

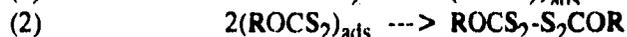
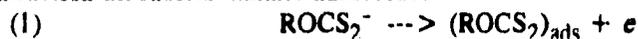
Las reacciones de oxidación y reducción de la galena se representan en la figura 8 en el diagrama de Potencial-pH

A excepción en pH bajos, el proceso de oxidación más favorable desde el punto de vista termodinámico es la formación de sulfato. Sin embargo, el equilibrio sulfuro-sulfato es excesivamente lento y un alto sobrepotencial se requiere para que el sulfato se forme a una velocidad significativa. Es por esto por lo que en situaciones prácticas los sulfuros presentan una basta región de metaestabilidad, la cual se extiende a los límites de la formación de otros aniones oxidados y azufre.

### Oxidación de colectores.

Prácticamente todos los minerales necesitan de la presencia de un colector para hacer la flotación eficiente, y aún aquellos que pueden flotar naturalmente son ayudados con la adición de colectores. El primer estudio de la velocidad de oxidación de los colectores con el grupo tiol, fue llevado a cabo por Tolun y Kitchener utilizando técnicas polarográficas. [6]

Utilizando electrodos hechos con metales nobles, los colectores xantato son oxidados a sus correspondientes dixantógenos. La cinética de este proceso indica que atraviesa un radical xantato adsorbido:



ó



Los iones xantato son específicamente adsorbidos a bajos potenciales en el platino, pero el ángulo de contacto es cero. Un ángulo de contacto es finito sólo cuando el potencial se encuentra arriba en el cual la formación de dixantógeno tiene lugar.

La explicación a esto se puede deber a que las cortas cadenas hidrocarbonadas (de etil hasta pentil) resienten la influencia de la carga iónica. La fuerte atracción de la carga en los grupos polares del colector disminuyen el efecto hidrofóbico de los grupos vecinos  $CH_2$  disminuyendo su propiedad hidrofóbica. Sin embargo, cuando la carga es removida por oxidación, y el radical xantato resultante es quimisorbido sobre la superficie del mineral o enlazado al átomo metálico u otro radical xantato en dixantógeno, la polaridad de la cabeza del xantato se ve disminuida. Así las cadenas hidrocarbonadas no se ven afectadas por la polaridad de la cabeza, siendo el factor

dominante la hidrofobicidad, y la presencia de estas especies oxidadas hacen así al material flotable. Esta explicación se basa en el hecho de que los xantatos alcalinos son muy solubles, mientras que los dixantógenos sólo lo son parcialmente.

### **Reducción del oxígeno en superficies sulfuradas.**

La reducción de oxígeno es la reacción catódica más importante en los procesos de tratamiento de los minerales sulfurados. En la flotación, juega un papel muy importante en la climatación de sulfuros en la naturaleza. La reducción de oxígeno procede a través del paso intermedio de formación de peróxido de hidrógeno:



Existen dos mecanismos posibles por los cuales el peróxido de hidrógeno puede influenciar en el rendimiento de la flotación. Primero, reaccionando con los xantatos para formar otros compuestos con diferentes propiedades tensoactivas y, segundo, puede oxidar la superficie del sulfuro hacia la formación del sulfato en una región del potencial donde el mineral sea metaestable en la ausencia del peróxido.[6]

### **Dependencia del pH**

Para una relación constante de  $\frac{[\text{ROCS}_2^-]}{[\text{OH}^-]}$  la respuesta de la flotación permanece

igual. Esto indica que para un incremento del pH hacia la alcalinidad, donde la recuperación de minerales sulfurados tiende a ser menos efectiva, se requiere de un incremento en la concentración de colector para mantener el mismo rendimiento. Esta es la relación de Barsky [6], establecida empíricamente para explicar la depresión que sufren los minerales sulfurados para su flotación en pH alcalinos. La flotación selectiva de un mineral sulfurado y otro puede explotar las diferencias en el límite de pH máximo entre los dos minerales cuando esta diferencia es más grande que la facilidad de oxidación y depresión. Así se puede hacer flotar la calcopirita y la galena a altos valores de pH mientras que la esfalerita permanece deprimida.

## **2.3 Potencial electrónico**

### **2.3.1 Doble capa eléctrica (D. C. E.)**

Una consecuencia del encuentro de dos fases es la aparición de una región interfacial. Entre la frontera de las dos fases, en un límite generalmente se forma una doble capa eléctrica. Este término se usa para describir el arreglo de cargas eléctricas y dipolos orientados que constituyen la región entre fases [7].

En cualquier interfase, siempre existe una distribución desigual de cargas eléctricas entre las dos fases. Esta desigualdad en la distribución de cargas trae como resultado que un lado de la interfase adquiera una carga neta positiva y el otro lado adquiera carga neta negativa, ambas de igual magnitud, lo que hace que el sistema sea eléctricamente neutro. La separación de cargas en la interfase genera una diferencia de potencial a través de la interfase. Las dobles capas pueden extenderse al interior de una o ambas fases del sistema.

Si los materiales contienen cargas móviles libres (electrones o iones), la diferencia de potencial se produce por la electrificación de los dos lados del límite. Aún cuando el material no contenga cargas libres, si contiene dipolos permanentes o moléculas cuyos dipolos pueden ser inducidos, se puede generar una diferencia de potencial en el límite por la orientación neta de sus dipolos.

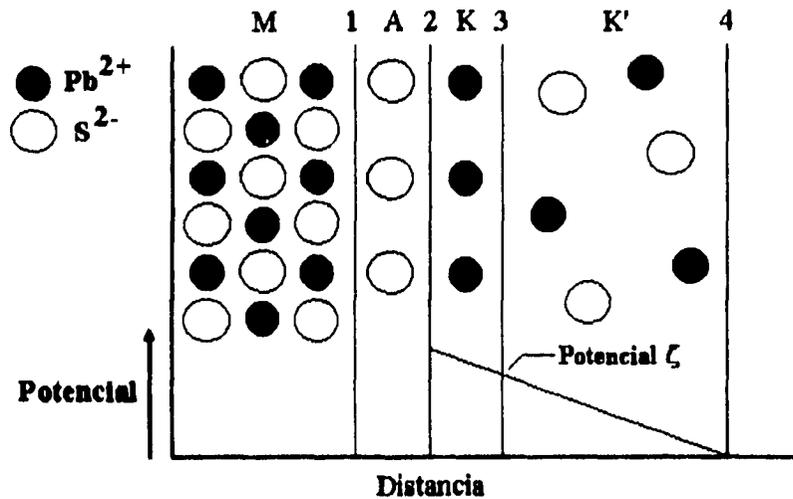
Otros mecanismos de generación de carga en superficies son; la polarización de la interfase por la aplicación de un potencial de una fuente externa; por ejemplo, polarización de metales tales como el mercurio (Hg); o por ionización de grupos de superficie; o adsorción específica de iones con afinidad por la superficie; por ejemplo colectores.

Se han propuesto varias teorías y modelos para explicar la distribución de cargas contrarias que rodean una superficie plana cargada. Uno de los primeros intentos por dar una explicación a este fenómeno fue de Helmholtz (1879), quién se imaginó a todos los iones contrarios alineados paralelamente a la superficie cargada, y con una distancia aproximada de un diámetro molecular. Según este modelo, el potencial eléctrico debería decaer rápidamente hasta cero a una distancia muy corta de la superficie cargada. El modelo de Helmholtz permitió tratar matemáticamente a la doble capa eléctrica como un condensador de placas paralelas. Sin embargo, debido a que este modelo no tomó en cuenta que la agitación térmica tiende a difundir algunos de los iones contrarios a través de la solución, el modelo tuvo que ser remplazado.

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

La modificación que hizo Stern (1924) a la teoría y modelo de Gouy-Chapman proporciona al tratamiento matemático de la parte difusa de la doble capa electroquímica un concepto muy útil: el espesor efectivo de la doble capa,  $1/\kappa$ . Este parámetro de distancia en la solución (a partir de la superficie) dentro de la cual se considera que ocurren la mayor parte de las interacciones eléctricas con la superficie.

Stern dividió el lado de la solución de la doble capa en dos partes: 1) una capa de iones contrarios enlazados fuertemente, absorbidos sobre sitios muy cerca de la superficie cargada mediante un mecanismo que corresponde al tipo de adsorción de Langmuir para corregir el defecto fundamental del modelo de Gouy-Chapman y 2) una capa difusa de iones contrarios similar al modelo de Gouy-Chapman. De acuerdo al modelo de Stern, el potencial eléctrico de la doble capa disminuye rápidamente en la porción fija (capa de Stern) de la doble capa. Los iones contrarios fijos de la capa de Stern pueden en ciertos casos cambiar el signo del potencial que se genera por la carga de superficie.



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

Figura 9. Doble capa eléctrica y potencial  $\zeta$ .

Dobles capas similares pueden también existir alrededor de micelas de coloides asociados o alrededor de muchas moléculas de polielectrolitos. Los conceptos recientes

de dobles capas eléctricas se basan en un modelo donde una capa es imaginada como una carga fija o carga de superficie pegada a la partícula o superficie sólida, mientras que la otra capa está distribuida más o menos difusamente en el líquido en contacto con la partícula. Esta capa contiene un exceso de iones contrarios, opuestos en signos a la carga fija y generalmente un déficit de iones iguales del mismo signo que la carga fija. Se dice que los iones contrarios se localizan en la capa de Stern, y forman con la capa fija un capacitor molecular. Los iones alejados de la superficie forman la capa difusa o de Gouy.

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

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

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

Finalmente, se establecerá un estado de equilibrio entre la solución y la superficie del sólido, la cual estará rodeada por una doble capa eléctrica (fig.9).

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

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

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

Los cationes de la capa externa son sólo algunos del número total de cationes que pasaron a la solución. Los cationes restantes se encuentran más allá de la línea 3 y no están acomodados en un patrón regular, formando una capa difusa K', teniendo una concentración de ion que gradualmente disminuye conforme la distancia a la línea 3 aumenta. La línea 4 es la frontera entre la capa difusa y el líquido, el cual prácticamente

no contiene cationes. Los iones que se encuentran entre las líneas 2 y 4 tienen una carga opuesta a los iones en la capa interna de la doble capa, y son llamados anti-iones.

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

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

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

### 2.3.2 Electrocinética y electroforesis

Cuando se tienen dos fases en contacto y una de las dos fases se mueve con respecto a la otra, y debido a la doble capa eléctrica en la interfase, se manifiesta en el sistema un fenómeno electrocinético. Esto implica el efecto combinado de fenómenos de movimiento y eléctricos. Los fenómenos electrocinéticos se pueden presentar por la migración de partículas con respecto a la fase continua que las rodea; estas partículas pueden ser sólidos, gotas o burbujas. En este caso el efecto electrocinético resultante se le conoce como electroforesis [7].

Cuando en este plano de cizallamiento existe un movimiento relativo entre las dos fases, se presentan un número de fenómenos electrocinéticos. El movimiento relativo del fluido causa el transporte de iones contrarios en la capa difusa, lo cual da lugar a los varios tipos de fenómenos electrocinéticos. El efecto medido y aplicado depende de si se aplica una fuerza mecánica o un campo eléctrico. Si un líquido se encuentra en una roca porosa o en un capilar, y se aplica una presión sobre el líquido, se genera un potencial, el cual se conoce como potencial de flujo. Por otro lado, si se aplica un potencial a través de las terminaciones del capilar, el líquido fluirá en respuesta al campo eléctrico; a este fenómeno se le conoce como electro-ósmosis. Si las partículas dispersas son sólidos o gotas de aceite y la suspensión se coloca en un campo eléctrico, las partículas se moverán; este es el fenómeno de electroforesis.

La electroforesis es el más importante de los fenómenos electrocinéticos. La electroforesis microscópica depende de la visibilidad de las partículas en movimiento en una celda cilíndrica o rectangular bajo el microscopio. Este experimento electrocinético consiste en aplicar un gradiente de potencial en una solución que contiene partículas con

carga y en determinar su velocidad de movimiento. La velocidad electroforética por unidad de campo eléctrico está dada por la siguiente ecuación:

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

Siendo:  $u$ , la movilidad electroforética;  $E$ , el potencial de flujo;  $\zeta$ , el potencial zeta;  $\pi$ , 3.14159;  $\epsilon$ , permitividad;  $\kappa$ , inverso del espesor de la capa;  $a$ , radio de la partícula;  $\eta$ , la viscosidad.

Para determinar correctamente el potencial zeta a partir de mediciones electroforéticas, se debe usar la relación que incluye el radio de la partícula,  $a$ , y el inverso del espesor de la capa difusa de iones contrarios,  $\kappa$ . [8]

### 2.3.3 Potencial Zeta

Las mediciones electrocinéticas dan una cantidad conocida como potencial electrocinético o potencial zeta,  $\zeta$ . Este parámetro es un potencial determinado experimentalmente y medido en la doble capa eléctrica que existe en el límite entre dos fases. Esto se observa en la figura 9 [7].

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

Además de los fenómenos electrocinéticos, estas técnicas constituyen un método útil para medir los efectos eléctricos en fenómenos de adsorción. El potencial importante es el potencial en el plano de cizallamiento o plano de corte, y éste es el potencial zeta,  $\zeta$ . La magnitud del potencial zeta depende de la posición del plano de corte. Los resultados de algunas investigaciones con micelas indican que el plano de cizallamiento se localiza muy cerca de la superficie, por lo que una aproximación razonable consiste en considerar que el potencial zeta es una medida del potencial en el plano de Stern.

El potencial  $\zeta$  controla la estabilidad de sistemas coloidales y la naturaleza y magnitud de los procesos de adsorción de especies iónicas. Existen muchas situaciones prácticas donde la floculación (agregación de coloides) es un proceso de considerable importancia. Con frecuencia lo que se desea en estos casos es maximizar o minimizar la floculación, por lo que el concepto de potencial zeta emerge como un parámetro práctico muy valioso. Si dos sistemas de potencial zeta diferente se comparan, el que tiene mayor potencial zeta será más estable con respecto a la floculación que el que tiene menor potencial zeta. Un ejemplo importante del control de la floculación mediante el potencial zeta es el tratamiento del agua residual industrial y aguas negras.

Otras aplicaciones del potencial zeta son el control de la estabilidad coloidal y procesamiento de suspensiones cerámicas; separación sólido líquido y varios procesos de producción tales como: asbestos, cerámicos, carbón, cosméticos, detergentes, emulsiones, fibras, alimentos, productos químicos industriales, petroquímicos, farmacéuticos, en bioquímica, en biomedicina y, por supuesto, en la metalurgia extractiva en los procesos de beneficio de materiales nativos para su concentración.

El potencial zeta se modifica mediante la adsorción de especies iónicas en la interfase. Controlando los procesos de adsorción se puede variar el potencial zeta ya sea cambiando la actividad de los iones determinantes del potencial o identificando las condiciones en las que iones inorgánicos y orgánicos pueden adsorberse específicamente en la interfase.

### 2.3.4 Cambios del potencial electrocinético en la D.C.E.

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

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

Los iones atraídos a la superficie del mineral son extendidos en la solución, para ciertas distancias son contraiones, en este caso los cationes hidratados mantienen la electroneutralidad. La línea central de aproximación más cercana a los contraiones se encuentra a una distancia de la superficie de 3 nm aproximadamente. La doble capa difusa se extiende dentro del seno de la solución con distancias que varían dependiendo de la concentración y valencia de los contraiones. Por ejemplo, en una solución  $1 \cdot 10^{-5}$  M de electrolito monovalente, la distancia media puede ser de casi 100 nm, pero esta distancia es reducida agudamente con el incremento de la concentración. Frecuentemente se mide el potencial de una partícula que se mueve a través de la solución (potencial en el plano deslizante o potencial zeta,  $\zeta$ ).

El potencial zeta no es el potencial de la superficie ( $\Psi_0$ ), sino es el potencial a cierta distancia de la superficie. Por esta razón su significado cualitativo es a menudo de mayor relevancia que su valor cuantitativo.

El potencial de superficie ( $\Psi_0$ ) y la concentración de iones-determinantes de potencial en la solución ( $C^+$  o  $C^-$ ) se relacionan según [5]:

$$\Psi_0 = \frac{K \cdot T}{ev} \ln \left( \frac{C^+}{C_0^+} \right) = - \frac{K \cdot T}{ev} \ln \left( \frac{C^-}{C_0^-} \right)$$

donde K - constante de Boltzman

T - temperatura absoluta.

$\nu$ - valencia del ion determinante del potencial.

e - carga electrónica.

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

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

Tres ecuaciones básicas gobiernan la distribución de iones en la doble capa [7]:

1).- Ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = - \frac{4\pi\rho(x)}{\epsilon}$$

2).- Ecuación de Boltzman:

$$C_t(x) = C_t(\infty)e^{\left[\frac{-Z_i F \Psi(x)}{R \cdot T}\right]}$$

3).-  $\rho(x) = \sum Z_i F \cdot C_i \cdot (X)$

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

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

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{(-x/\kappa)}$$

donde  $\Psi_0$  es el potencial en la superficie. Cuando  $x = 1/\kappa$ , el potencial de la doble capa es  $\Psi_0/e$ . Por esta razón  $1/\kappa$  se toma como el espesor de la doble capa.

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

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

donde K - constante de Boltzman

T - temperatura absoluta.

$\nu$  - valencia del ion determinante del potencial.

e - carga electrónica.

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

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

Tres ecuaciones básicas gobiernan la distribución de iones en la doble capa [7]:

1).- Ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \Psi = - \frac{4\pi\rho(x)}{\epsilon}$$

2).- Ecuación de Boltzman:

$$C_i(x) = C_i(\infty) e^{\left[ \frac{-Z_i F \Psi(x)}{R \cdot T} \right]}$$

3).-  $\rho(x) = \sum Z_i F \cdot C_i \cdot (x)$

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

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

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-x/\kappa}$$

donde  $\Psi_0$  es el potencial en la superficie. Cuando  $x = 1/\kappa$ , el potencial de la doble capa es  $\Psi_0/e$ . Por esta razón  $1/\kappa$  se toma como el espesor de la doble capa.

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

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

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

### 2.3.5 Efecto de la adsorción de iones y moléculas en el potencial Z

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

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

1).- Iones determinantes de potencial.

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

$\text{Ag}^+$  y  $\text{I}^-$  para  $\text{AgI}$

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

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

$\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  en suspensiones acuosas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

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

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

Ejemplos:

a) Cationes y aniones multivalentes.

b) Complejos hidroxido de cationes metálicos

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

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

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

## **2.4 El plomo y la galena**

### **2.4.1 Características**

El conocimiento de este metal se remonta a la antigüedad. Los babilonios ligaban las piedras de los puentes con agarraderas de hierro selladas con plomo; los romanos explotaban en Bretaña y en España minas de plomo argentífero importantes para utilizarlo para conducciones de agua y en la Edad Media se empleaba como material de techado en las grandes catedrales y se comenzó a preparar la cerusa o blanco de plomo, atacando el plomo con vinagre. [9]

Aun cuando en algunas minas se explotan minerales de muy buena ley, que podrían ser remitidos a la fundición directamente para obtener el plomo en lingotes, en la mayoría de los casos el mineral que se extrae viene entremezclado con tal cantidad de roca estéril, llamada ganga, que hay necesidad de someterlo a un beneficio preliminar por flotación para conseguir la concentración de la galena.

Como ya se ha dicho, el mineral de plomo más importante es la galena. Otros, que también tienen interés comercial, son: la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), un carbonato que contiene un 77.5 % de plomo, y la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), un sulfato en el que el plomo representa un 68.3%.

La galena se localiza en vetas donde quedó depositada al formarse los cristales de los compuestos conducidos en solución por las aguas provenientes de grandes profundidades. También suele encontrarse diseminada en formaciones horizontales de caliza. En general los yacimientos de minerales plumbosos de Australia, México, la región occidental de los E.U.A. y otros países corresponden a depósitos en vetas y los de la región SE. de Missouri, a depósitos de calizas. Los primeros suelen extenderse a grandes profundidades, en tanto que los segundos se encuentran relativamente cerca de la superficie, en mantos cuyo espesor fluctúa entre los 100 y 250 metros y que abarcan grandes extensiones. Los sulfuros de plomo, tales como la galena, son minerales primarios que ocurren a profundidades que quedan debajo del nivel permanente de las aguas subterráneas. Cuando por alguna circunstancia desciende este nivel, los sulfuros se oxidan lentamente y ello da lugar a la formación de minerales secundarios, como la cerusita y la anglesita.

Por lo general la galena que se extrae de las minas viene mezclada con otros minerales de metales aprovechables, tales como el zinc, el cobre, la plata y, en menor cantidad, el oro. Todos éstos se separan y recuperan durante alguna de las etapas en el proceso de fundición.

En algunos casos se comienza por tostar la galena a fin de eliminar una parte de azufre, pero, si se trata de concentrados de flotación, o de minerales ricos se procede a fundirlos sin ninguna preparación. La carga consiste en una mezcla de galena, coque y algún fundente ferruginoso, de la parte inferior del horno se extrae el plomo fundido que arrastra consigo las pequeñas cantidades de antimonio, arsénico, zinc, oro y plata que hubiere contenido la galena. Se refina después el plomo para separarlo de dichos metales y se vacía en moldes para formar los lingotes cuyo contenido de plomo puede alcanzar hasta un 99.9 por ciento.

#### **2.4.2 Importancia del plomo**

El plomo es uno de los minerales de mayor importancia industrial y aun cuando es relativamente abundante, no llega a constituir ni uno por ciento de los materiales que forman la corteza terrestre. Los yacimientos de minerales de plomo que abastecen la demanda son relativamente pequeños, si se les compara con los enormes depósitos de minerales de hierro o de cobre. Entre los distritos productores de plomo que hay en la actualidad, el principal se encuentra en la región Sudeste de estado norteamericano de Missouri; el segundo lugar lo ocupa el distrito de Broken Hill, en Australia; el tercero, el rico estado minero de Chihuahua, en el Norte de México, y el cuarto, la provincia canadiense de la Colombia Británica. El plomo tiene la propiedad única de absorber radiaciones de onda corta, tales como las emanaciones del radio o las que producen los rayos X. El plomo metálico no sufre alteración alguna al tomar contacto con numerosos compuestos químicos en estado sólido o en solución. Tampoco lo afecta el agua pura, en cambio, sí el agua en el que se ha disuelto un poco de aire, atacando lentamente al metal para formar un hidróxido de plomo. A esto se debe el peligro de envenenamiento que se corre cuando se usa para beber agua que ha permanecido retenida en tuberías de plomo durante algún tiempo.

#### **2.4.3 Propiedades físicas y químicas**

##### **Pb**

El plomo se encuentra muy rara vez en estado nativo, pero sí en la forma de numerosos minerales ampliamente distribuidos en diversas regiones del globo. Su mineral más importante es la galena. El plomo es un metal muy pesado, de color blanco

azulado, blando, muy poco resistente a la tracción, maleable y dúctil. Su símbolo químico es Pb, derivado de plumbum, que es el nombre en latín. Tiene forma cristalina cúbica y es soluble en HNO<sub>3</sub>.

Recién cortado, el metal presenta una superficie brillante, que se empaña en seguida al contacto con aire por oxidación superficial. La capa de óxido que se forma se convierte por acción del CO<sub>2</sub> y de la humedad del aire en una capa protectora de carbonato básico.

El plomo está justamente encima del hidrógeno en la serie electromotriz. Reacciona muy lentamente con el ácido clorhídrico; el ácido sulfúrico concentrado y frío apenas lo ataca, ya que se forma sulfato insoluble que lo preserva de su acción ulterior. El ácido nítrico actúa sobre él con rapidez, dando nitrato de plomo y óxidos de nitrógeno. El plomo puesto en contacto con agua dura se recubre de una capa protectora de sales insolubles, como sulfato, carbonato básico o fosfato. El agua destilada y la de lluvia, que no contienen sustancias disueltas para formar esta película, atacan el metal a causa del oxígeno disuelto, formando hidróxido de plomo [Pb(OH)<sub>2</sub>], que es algo soluble.

Símbolo	Pb
Número Atómico	82
Peso Atómico	207.21
Punto de ebullición	1744 °C a 1 atm
Punto de fusión	327.5 °C
Densidad	11.337 a 20° C
Calor específico	0.0306 kcal/kg °K a 0°C 0.0309 kcal/kg °K a 100°C
Calor latente de fusión	1224 cal/mol, 5.7 kcal/kg
Calor latente de evaporación	42060 cal/mol, 220 kcal/kg
Coefficiente lineal de expansión térmica	0.291·10 <sup>-4</sup> a 100°C 0.343·10 <sup>-4</sup> a 280 °C por 10 a -4 (1/°K)
Conductividad térmica	30.2 a 0° kcal/hmK 29.9 a 100°C kcal/hmK
Coefficiente de emisividad (normal)	gris oxidado 0.28 a 20 °C pulido 0.056 a 130 °C

Tabla 2. Propiedades físicas del plomo.

Sus sales solubles son venenosas, algunas se utilizan como pigmentos en las pinturas. El tetraetilo de plomo fue utilizado como oxigenante de las gasolinas, pero existen ya muchos programas para su remoción de las gasolinas, ya que es venenoso y se considera que puede provocar impotencia masculina.

## PbS

Grupo de minerales que comprende tres especies: la galena, la clausthalita y la altaita. La primera es protosulfuro de plomo, con contenido de 86.6 % de plomo y 13.4% de azufre, frecuente en masa espáticas, escamosas y granudas; de color gris de hierro, con brillo metálico tan intenso en la fractura, que se llamó el diamante de los metales; peso específico, 7.4 a 7.6; dureza, 2.5 a 4. Buena conductora de calor y de la electricidad. Se conocen numerosas variedades y es siempre material de filón.

Gris plomo, forma cristal cubico, índice de refracción 3.912. Soluble 0.00009 a 0° e insoluble a 40°C en agua; soluble en ácido concentrado; insoluble en álcali (NaOH y KOH ac.)

Fórmula química	PbS
Peso Atómico	239.27
Punto de ebullición	1281 °C a 1 atm
Punto de fusión	1120 °C
Densidad	7.5 a 15°
Calor latente de fusión	4150 cal/mol
Calor latente de evaporación	50000 cal/mol

Tabla 3. Propiedades físicas de la galena.

### 2.4.4 Obtención química

Se puede preparar en el laboratorio precipitando una disolución de una sal de plomo con sulfuro soluble.

### 2.4.5 Aspectos económicos

Hasta fines del siglo XIX, la mayor parte de la producción mundial de plomo provenía de la explotación de los yacimientos existentes en los distritos mineros de Peñarroya y Linares, en España, pero a partir de 1897, pasó a ocupar el primer lugar, que conserva hasta hoy, la producción de América del Norte.

En la década de 1950-60, el plomo representaba cerca de 25% del valor total de nuestra producción minera, el zinc 24%, el cobre 15%, mientras que la plata 14% y el oro 5%. Actualmente nuestro país es uno de los más importantes productores de plomo y zinc. Su producción excede en mucho a nuestra demanda interna. En 1959, México ocupaba el tercer lugar en producción de plomo (19,680 toneladas) comparado con otros países mineros. México ocupa actualmente el 5° lugar mundial en la producción de plomo con una participación del 5.7% (181,740.6 ton en 1993).

El 20 de febrero de 1975, fue promulgada la nueva Ley Minera, que estableció la base legal para constituir empresas estatales para llevar a cabo programas de exploración y desarrollo en gran escala; también señaló la exclusividad del sector público en la exportación y explotación de roca fosfórica, potasio, azufre, mineral de hierro, y carbón, y finalmente decretó la completa mexicanización de la industria minera en todas sus fases. El reglamento de esta ley fue publicado el 29 de noviembre de 1976.

La minería mostró un fuerte crecimiento de su producción, a una tasa media del 7.6%, superior a la registrada en la primera mitad de la década (1970 - 1980) y a la prevista en el Plan Nacional de Desarrollo Industrial.

Entre las actividades que mayor dinamismo tuvieron en el periodo 1976-1981, destacaron: La extracción y beneficio de minerales no ferrosos con un crecimiento anual del 7.4%, la producción de metales preciosos, ascendieron un 4.5% y el cobre un 20.1%. La producción minera para 1981, alcanzó un valor de 18,778 millones de pesos (peso anterior) a precios de 1970, empleando a un total de 197,699 personas [1]. Existen muchos nuevos proyectos para la explotación de yacimientos con contenido en plomo, tal como lo muestra la tabla 4.

Actualmente, la minería representa al 1.4% del producto interno bruto (PIB) [10]. En los últimos cinco años, el crecimiento anual del PIB en el sector fue bajo (1.1%), menor a la economía en su conjunto (2.8%). En 1991, descendió un 4.7%. El valor de la producción minera es superior a 3,000 millones de Dólares. Es una de las ramas con mayor apertura exterior exportándose aproximadamente el 50%.

Nombre del Proyecto	Estado	Fuentes de Empleo	Compañía	Inversión (millones de dólares)
Bismark	Chihuahua	335	Peñoles	61.5
Tizapán	Edo. de Méx.	300	Peñoles-Dowa	38
Coucheño	Chihuahua	120	Frisco	12

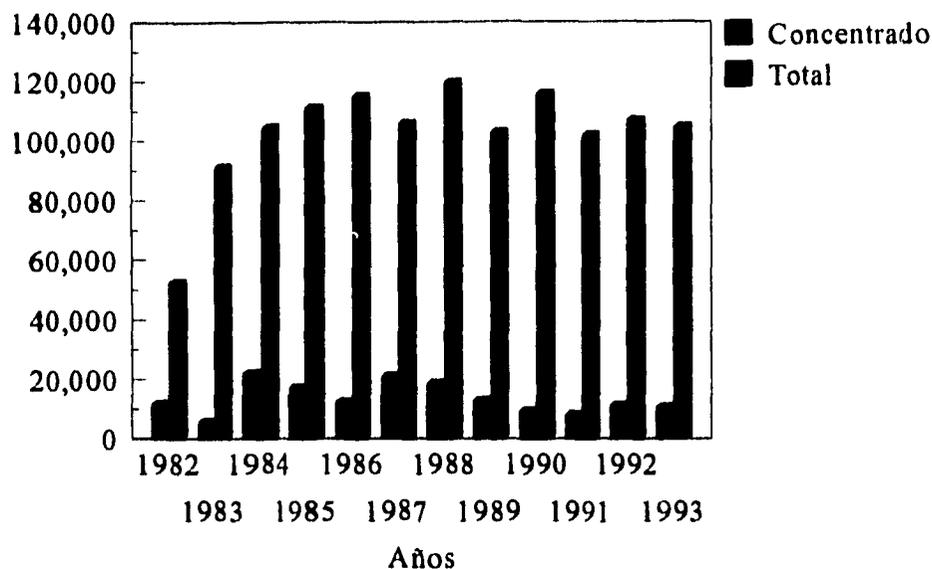
Tabla 4. Nuevos proyectos de explotación de yacimientos conteniendo plomo. [11]

Los minerales metálicos representan aproximadamente el 60% del valor de la producción y los no metálicos (azufre, fluorita, barita, grafito amorfo, carbón, dolomita, etc.) el 40%.

No obstante que la industria minera cuenta con más de cuatro siglos de existencia en nuestro país, se estima que nuestras reservas son todavía muy abundantes y que el territorio patrio dista mucho de estar debidamente explorado. En conjunto, se estima que nuestros recursos mineros son suficientes para asegurar el porvenir de la minería nacional, sin temor al agotamiento de las reservas potenciales.

## Gráfica de importación exportación en México

Toneladas



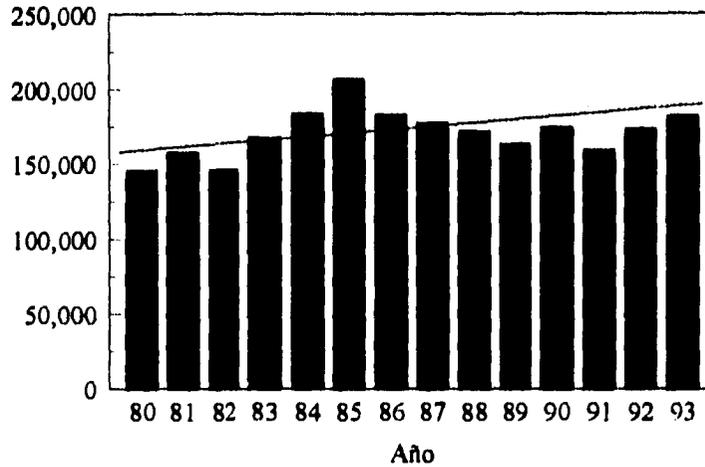
Gráfica 1. Datos de exportación de plomo. Datos en toneladas [12].

Las principales presentaciones, y fracción arancelaria, en que se comercia el plomo con el exterior son:

- 78.01.10. Plomo refinado.
- 78.01.91. Con antimonio como otro elemento predominante en peso.
- 78.02.00. Desperdicios y desechos de plomo.
- 78.03.00. Barras perfiles y alambres de plomo.
- 78.04.11. Hojas y bandas, de espesor inferior o igual a 0.2 mm (sin incluir soporte).
- 78.04.19. Hojas y bandas, las demás.
- 78.04.20. Polvo y partículas.
- 78.05.00. Tubos y accesorios de tubería de plomo.
- 78.06.00. Las demás manufacturas de plomo.

# Producción anual de plomo en México

Producción



(Toneladas) Contenido metálico.

Gráfica 2. Producción anual de plomo [1]. La línea representa la regresión lineal de la producción anual de plomo en México.

Las minas se encuentran localizadas en 300 Municipios y dan empleo a cerca de 200,000 personas. Las principales entidades mineras son Coahuila, Chihuahua, Guanajuato, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas. De estas se extrae el 80% de plomo del país.

1990-1993 (TONELADAS)

	1989	1990	1991	1992	1993
Aguascalientes	1819	1825	1243	238	0
Asientos	1819	1825	1243	238	0
Coahuila	5592	5122	4509	2285	2851
Ocampo	5565	5098	4495	2272	2851
Otros	27	24	14	13	0
Chihuahua	77998	71852	59459	69721	71166
Aquiles Serdán	6697	7333	6593	3446	4771
Sn Fco del Oro	14478	14761	8414	13612	10274
Santa Bárbara	23272	18834	16228	15311	20039
Saucilio	30144	28040	26911	34444	32513
Otros	3407	2884	1313	2908	3569

Tabla 5. Producción de plomo según entidad federativa y principales municipios. Inicia [13]

Durango	8260	8470	7856	9283	6948
Cuancamé	5009	5088	5026	6196	4482
Guanaceví	686	691	620	1009	1479
Tepehuanes	854	918	688	498	266
Otros	1711	1773	1522	1580	721
Guanajuato	70	74	54	42	82
Guanajuato	70	74	54	42	0
Otros	0	0	0	0	82
Guerrero	5448	5454	5412	4588	3847
Taxco de Alarcón	5396	5454	5408	4586	3847
Otros	52	0	4	2	0
Hidalgo	7725	7939	8027	10351	10563
Zimapán	7725	7939	8027	10351	10563
Jalisco	3043	4234	6474	1443	0
Bolaños	2331	3766	6434	1443	0
Otros	712	468	40	0	0
México	1429	868	3	94	238
Zacualpán	1028	595	3	94	0
Otros	401	273	0	0	238
Michoacán	958	1441	1601	1368	2152
Coalcomán de Vazquez P.	752	1227	1596	1361	2135
Otros	206	214	5	7	17
Morelos	146	237	226	0	0
Tlalquitenango	146	237	226	0	0
Nayarit	366	572	450	371	353
Ruiz	330	418	350	257	0
Otros	36	154	100	114	353
Nuevo León	15	10	13	164	0
Monterrey	0	0	1	164	0
San Nicolás de los Garza	15	10	0	0	0
Otros	0	0	12	0	0
Oaxaca	60	62	31	21	2
Ixtlán de Juárez	23	36	26	16	0
Sn. Jerónimo T.	21	19	4	5	0
Otros	16	7	1	0	2
Puebla	5	0	0	0	7
Izúcar de M.	5	0	0	0	0
Otros	0	0	0	0	7

Tabla 5. Producción de plomo según entidad federativa y principales municipios. Continúa. [13]

Queretaro	1761	2119	2269	0	0
Cadayeta de M.	1711	2117	2269	0	0
Otros	50	2	0	0	0
San Luis Potosí	7442	7310	7531	5122	1956
Charcas	3421	2161	2369	2267	1394
La Paz	3964	5132	5147	2829	0
Otros	57	17	15	26	562
Sinaloa	2597	5288	5125	4043	4461
El Rosario	1886	3830	4245	3857	4461
Otros	711	1458	880	186	0
Sonora	1200	1255	838	444	216
Tepache	614	563	580	310	0
Otros	586	692	258	134	216
Tamaulipas	108	78	15	4	0
San Carlos	108	78	0	0	0
San Nicolás	0	0	15	4	0
Zacatecas	54052	58467	53168	52225	36177
Noria de los Angeles	41237	44674	40474	42299	24342
Otros	12815	13793	12694	9926	11835

Tabla 5. Producción de plomo según entidad federativa y principales municipios. Termina. [13]

#### 2.4.6 Usos y aplicaciones

La mayor parte del plomo que consume la industria se emplea en estado metálico o en la forma de diversas aleaciones, siendo relativamente corto el número de sus sales que también se aprovechan en cantidades apreciables. Casi una tercera parte del plomo que se produce se destina a la fabricación de placas para acumuladores de automóviles. Le sigue en importancia el aprovechamiento que se hace de sus propiedades aislantes para forrar cables y aislantes que conducen electricidad. Se usan igualmente cantidades considerables en: la fabricación de planchas, tubos, válvulas y otros accesorios que se utilizan en plomería para transporte de agua dura; fabricación de municiones, soldadura, etc. y preparación de aleaciones que se emplean como metal de imprenta, revestimiento de cojinetes, etc.

De las sales de plomo, el litargirio ( $PbO$ ), se emplea en placas de acumuladores, en la refinación de la gasolina y en la vulcanización del caucho; el óxido rojo ( $Pb_3O_4$ ), minio, se emplea desde hace muchos años como pintura anticorrosiva para proteger piezas de hierro o de acero; los diversos arseniatos de plomo se aprovechan en la preparación de insecticidas de gran utilidad, especialmente para los horticultores; el albayade, o sea el carbonato básico de plomo [ $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ ], sirve desde hace mucho tiempo como uno de los mejores pigmentos blancos; el cromato ( $PbCrO_4$ ) se

emplea en la preparación de la pintura amarilla y, finalmente los silicatos de plomo se emplean en la fabricación de vidrio, peltre y en el vidriado de objetos de cerámica.

Las principales aleaciones de plomo son las producidas con el estaño; otras importantes son las de antimonio y las de telurio; el metal o aleación de fusible de Rose está formada por 50 partes de bismuto, 27 partes de plomo y 23 partes de estaño; funde a 95 °C; el metal o aleación de Wood está constituido por 50% de bismuto, 25% de plomo, 12.5% de estaño y 12.5% de cadmio y funde a 70 °C; la soldadura de estaño que contiene de 25 a 90% de estaño (Sn) y 75 a 10% de plomo; todas las soldaduras de estaño comienzan a blandecer a 181 °C. y, la temperatura a la cual la aleación se funde completamente va de 190 °C a 275 °C, dependiendo de la composición.

### 3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Se han hecho ya numerosos estudios sobre los sistemas de flotación de galena. M. Arnaud, S. Partyka y J. M. Cases [14] investigaron la adsorción del etil-xantato en la galena, obteniendo las isotermas de adsorción en dos rangos de concentración, la entalpía de adsorción del EtX<sup>-</sup> y los componentes superficiales de la galena fueron identificados por mediciones infrarrojas.

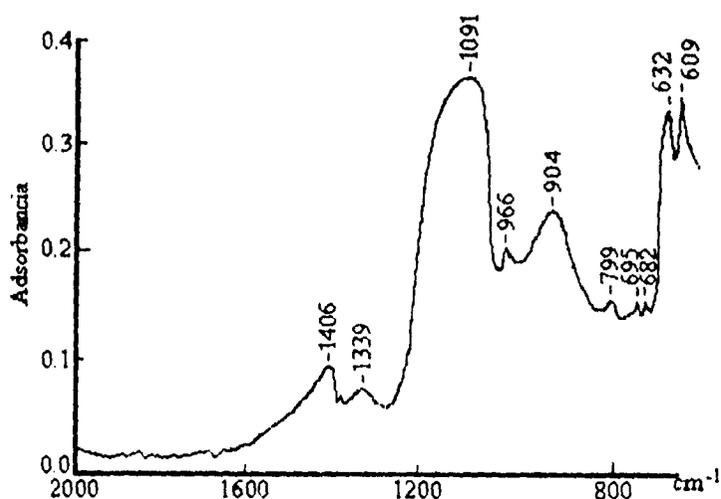


Figura 10. Espectro infrarrojo de la galena condicionada con K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M.

El espectro infrarrojo de la galena, Figura 10, acondicionada en presencia de una solución de  $K_2SO_4$  0.1 M, nos presenta una forma de identificar los componentes superficiales de la galena. Las bandas a 966, 609, 632 y  $1091\text{ cm}^{-1}$  son características del  $PbSO_4$ , las de 904,  $1339\text{ cm}^{-1}$  son características del  $PbSO_3$  y aquellas a 682, 695 y  $1406\text{ cm}^{-1}$  del  $PbCO_3$ . Esto demuestra la teoría de que la superficie de la galena es muy heterogénea, siendo la principal especie el  $PbSO_4$  en estas condiciones.

Encontraron también que en la adsorción de  $EtX^-$  a bajas concentraciones (menor a  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/kg) la cantidad adsorbida es independiente del tiempo de contacto entre el mineral y la solución, mientras que a concentraciones más altas (mayor a  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/kg) la cantidad de colector adsorbida es dependiente del tiempo de contacto.

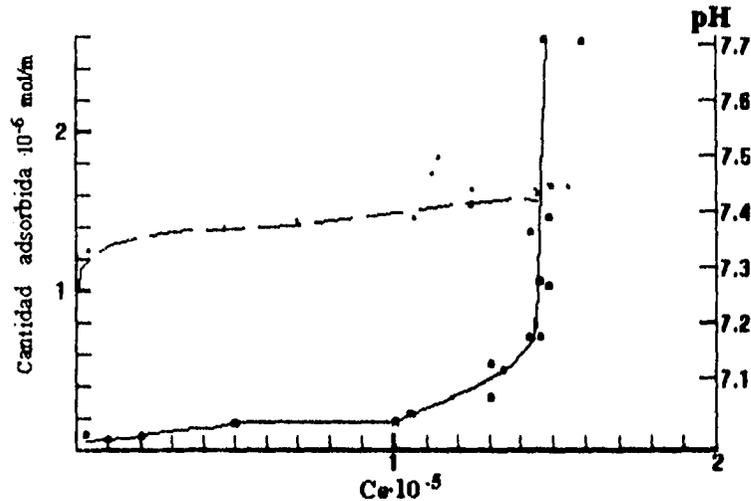


Figura 11. Isoterma de adsorción del etilxantato en la superficie de galena. La curva dicontinua grafica al pH. La curva continua grafica la cantidad adsorbida.

La curva de isoterma de adsorción, figura 11, muestra una meseta en el valor de adsorción desde  $5 \cdot 10^{-6}$  a  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/kg. Basados en el área molecular teórica para la cabeza polar del  $EtX^-$  ( $28.8\text{ \AA}^2$ ), la capacidad de la monocapa es  $5.77 \cdot 10^{-6}\text{ mol m}^{-2}$ . Definiendo a  $\theta$  como el grado de recubrimiento en la superficie, es decir, como la razón entre la cantidad adsorbida entre la capacidad de la monocapa, el valor de  $\theta$  en esta meseta es 0.68. Después, a valores mayores a  $1.33 \cdot 10^{-5}$  mol/kg la isoterma se yergue verticalmente, mostrando la condensación en tres dimensiones sobre la superficie del mineral. Para mayores concentraciones hay aproximadamente 35 capas en la superficie del mineral después de 60 minutos de contacto.

La Figura 12 muestra el espectro infrarrojo de la galena acondicionada con  $\text{EtX}^-$ , a la concentración correspondiente al incremento vertical de la isoterma ( $\theta > 1$ ). Las tres principales bandas a 1020, 1113, y 1203  $\text{cm}^{-1}$  son características del  $\text{PbX}_2$  en la superficie. El débil pico a 1262  $\text{cm}^{-1}$  es característico de la formación del dixantógeno.

Con base en los resultados experimentales M. Arnaud, S. Partyka y J. M. Cases dedujeron que deben ser considerados al menos dos mecanismos de retención. Primero, a pequeñas concentraciones de equilibrio, el  $\text{EtX}^-$  debe de ser adsorbido en la superficie de la galena probablemente por reacciones de intercambio entre el  $\text{EtX}^-$  presente en solución y con los  $\text{OH}^-$  (Como lo demuestra el incremento de pH con la adsorción),  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y esencialmente el  $\text{SO}_4^{2-}$ , presentes en la superficie. Este fenómeno conduce a un compuesto monocoordinado,  $-\text{Pb-X}$ . A mayor concentración de  $\text{EtX}^-$ , el incremento vertical en la isoterma de adsorción caracteriza una condensación tridimensional, y el espectro infrarrojo indica la formación de  $\text{PbX}_2$ . El calor involucrado en este proceso es independiente de la cobertura y del estado de la superficie. De hecho, el calor se vuelve constante antes de que la monocapa es alcanzada.

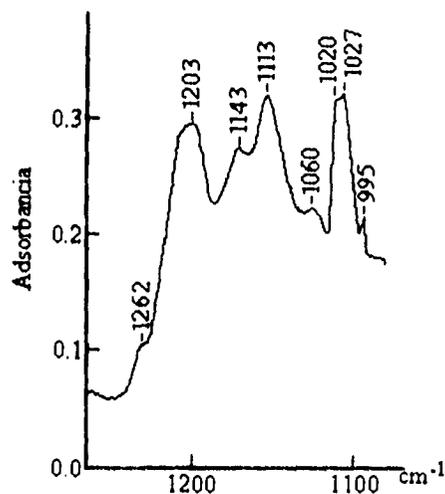


Figura 12. Espectro infrarrojo de la galena condicionada con el  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.1 M.

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

El mineral de estudio, galena, fue extraído por la CIA Minerometalúrgica Peñoles S. A. de C. V. La muestra de estudio fue reducida de tamaño por medio de molienda en vía seca. El peso inicial de la muestra fue de 1000 gr. y se utilizó un molino de bolas de acero para la trituración en seco, durante 11 minutos. Acto seguido se realizó la granulometría, los resultados se muestran en la tabla 6.

Tamaño ASTM ( $\mu\text{m}$ )	N° malla (Tyler)	gr. retenidos	% Peso retenido	% Ac (+)	% Ac (-)
> 177	+ 80	31.6	3.16	3.16	96.84
177 a 105	-80 + 150	153.9	15.39	18.55	81.45
105 a 74	-150 +200	107.5	10.75	29.3	70.7
74 a 44	-200 +325	265.6	26.56	55.86	44.14
44 <	-325	441.4	44.14	100.0	-----

Tabla 6. Granulometría de la muestra utilizada.

Se eligió el mineral de granulometría "-200+325" para todos los estudios.

#### 4.1 Estudio de la reacción de oxidación de la Galena

Para el estudio de la reacción de oxidación de la galena, se efectuaron experimentos con el fin de obtener tanto la cinética de la reacción, como su estequiometría.

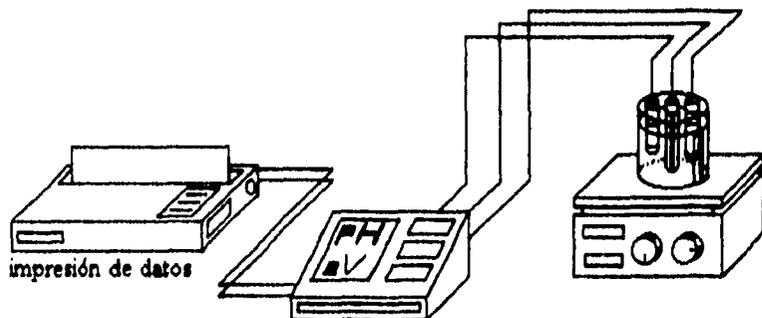


Figura 13. Aparato para la experimentación de la reacción de la galena con el peróxido de hidrógeno

##### 4.1.1 Determinación de la cinética de la reacción

Es necesario precisar la cinética de la reacción de óxido-reducción con el objeto de conocer el orden de reactividad del peróxido de hidrógeno frente a la galena.

Es posible seguir la cinética de la reacción de diferentes maneras. La primera consiste en medir las variaciones del pH con el transcurso del tiempo. Se puede evaluar, también, la desaparición del oxidante por potenciometría a un electrodo de platino después de agregar el oxidante. La tercera opción viable es la polarografía (amperometría); mediante la evolución de las señales correspondientes al oxidante y a los iones liberados para medir el grado de avance de la reacción.

Para la determinación de la cinética de la reacción de la galena con el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) se hizo el rastreo de una de las especies por medición de potencial contra el tiempo con un electrodo de platino y un electrodo de calomel. Debido a que la reacción con el peróxido de hidrógeno es fuertemente dependiente del pH, se efectuaron experimentos de la reacción a pH constante y definido. Se efectúa la reacción a pH 3, 6, 9 y 12.

La cinética de la reacción se determina midiendo el potencial inicial de una cantidad de PbS (0.10 gr) establecida, en 50 ml de solución tamponada a pH definido. Se añade el peróxido de hidrógeno necesario para tener una concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  M de esta especie (48.58  $\mu$ l, de una solución de  $H_2O_2$  al 3.5% en Peso) sin considerar la reacción y, posteriormente medir el potencial final.

Con los datos obtenidos se elaboró una gráfica de variación de potencial vs tiempo y por medio de la cual es posible apreciar el avance de la reacción, y su dependencia con el pH.

#### 4.1.2 Estequiometría de la reacción

Es importante conocer la naturaleza de los productos resultantes de la oxidación de los sulfuros con los oxidantes para interpretar el fenómeno de la flotación del mineral.

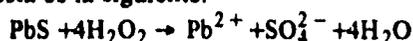
El estudio de la estequiometría de la reacción se llevó a cabo con base en técnicas polarográficas. Se utilizó la polarografía con medida de corriente por muestreo. La técnica experimental que se llevó a cabo fue la siguiente:

- Primero se traza el polarograma de un electrolito soporte, en este caso, una solución de nitrato de sodio a concentración 0.1 M. Se requiere de 10 ml. Con esto obtenemos la línea base del polarograma.
- Se traza después la curva del electrolito soporte a la que se le añade el peróxido de hidrógeno suficiente para tener una concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  M en los 10 ml de solución. Se obtiene así la curva del peróxido.
- Por último se hace reaccionar la solución anterior con galena en exceso para graficar la curva correspondiente al  $Pb^{2+}$ .

A partir del polarograma se determinan las proporciones de la relación estequiométrica de los reactivos. Suponiendo que la velocidad de las especies involucradas son iguales y que no se tienen productos de reacción que se precipiten podemos encontrar la relación estequiométrica por la relación entre las intensidades de

$$\text{corriente: } \left[ \frac{i_{H_2O_2}}{i_{Pb^{2+}}} \right]$$

La reacción propuesta es la siguiente:



Los polarogramas se efectuaron en un polarógrafo modelo 264A de la EG&G Princeton Applied Research acoplado con un electrodo modelo 303A SMDE de la misma casa.

#### 4.2 Determinación del potencial electrocinético

Las partículas de un mineral en solución acuosa poseen carga eléctrica. Una partícula cargada y su atmósfera iónica producen un potencial eléctrico relativo a la solución, esta interacción es explicada por el modelo de la doble capa. La carga de una superficie mineral y su potencial no se pueden medir directamente, mientras que de manera muy simple, se puede conocer el potencial en el punto donde se unen la capa difusa y la capa de Stern. La medida del potencial zeta permite en general poner en evidencia la modificación de las propiedades de superficie como resultado de un tratamiento químico. Este comportamiento es estudiado con un zetámetro.

El sistema se estudió efectuando variaciones en el número de componentes que lo integraban, de este modo se realizaron mediciones en medio acuoso con el sistema galena, galena-oxidante, galena-xantato, galena-oxidante-xantato (la concentración del oxidante que fue utilizada fue de  $1 \cdot 10^{-3}$  M). El colector que se utilizó fue el isopropilxantato de sodio.

La medición del potencial zeta se realizó de la siguiente manera: Se prepara una suspensión de 0.5 g de mineral de galena molida en seco de granulometría inferior a  $80 \mu\text{m}$  en 500 ml de agua, atacándose con el peróxido de hidrógeno durante 10 minutos (cuando sea el caso), posteriormente la suspensión se separa en 10 porciones de 50 ml cada una para fijarles diferentes valores de pH; dejando condicionar durante 50 minutos bajo agitación, se mide el pH y se adiciona el colector (cuando sea el caso), dejando condicionar durante 10 minutos más, bajo agitación, procediendo a determinar el potencial zeta en la suspensión del mineral. Se empleó  $\text{HClO}_4$  y  $\text{NaOH}$  para ajustar el pH requerido.

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

La medición del potencial electrocinético depende de la visibilidad de partículas en movimiento en una celda cilíndrica bajo el microscopio, se toma la medida de aproximadamente 10 a 12 partículas diferentes y el valor que se registra del potencial electrocinético es el promedio de éstas. Esto se hace para cada valor de pH del sistema y posteriormente se traza la curva de potencial  $\zeta$  vs pH.

### 4.3 Flotación de Galena

Las pruebas de flotación de galena se dividieron en dos grupos. El primer grupo se caracterizó por ser una serie de flotaciones en función del pH en un rango de 3 a 12 teniendo en cada unidad 1 flotación (sin tener unidades exactas de pH), esto es, que para cada concentración de colector tendremos una serie de 10 flotaciones que cubrirán todo el rango escogido de pH, variando la cantidad de colector que se utilizó (xantato isopropílico de sodio). Las concentraciones de colector utilizado fueron de  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  y  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

El segundo grupo se caracterizó por ser una serie de flotaciones en función del pH en un rango de 3 a 12 teniendo en cada unidad 1 flotación (sin tener unidades exactas de pH), variando la cantidad de peróxido de hidrógeno manteniendo constante, la concentración de colector (xantato isopropílico de sodio) en el mismo intervalo de concentraciones; teniendo así que en el estudio de este grupo de flotaciones estuvieron en función del pH y con las siguientes combinaciones de parámetros:

Concentración de colector:  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  y  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

Concentración de oxidante:  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  y  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

Para poder realizar esta serie de pruebas se tuvo que instalar el sistema de manera que se mantuviera en un lugar específico y bajo condiciones de trabajo similares en todas las corridas o series que se llevaron a cabo, para evitar fuentes de error.

La flotación del mineral se llevó a cabo en una celda de vidrio con capacidad de 200 ml, en el fondo de ella se halla una cerámica porosa a través de la cual se inyecta el aire, figura 15.

La metodología llevada a cabo para la flotación de la galena fue:

- 1) Para cada muestra se pesaron 2 g ( $\pm 0.001$  gr.) de mineral de granulometría "200+325" en un frasco de 200 ml (sometidos a agitación continua).
- 2) A este sistema de mineral en agitación se fija el pH de manera que se logre cubrir el intervalo deseado de 3 a 12 de unidad por unidad en cada flotación. Se ajustó el pH con soluciones de  $H_2SO_4$  1 M o NaOH 1 M.
- 3) Se agregó el colector a la concentración elegida, para cada experimentación en el intervalo de pH (3 a 12). Figura 13. Para los experimentos que involucran al peróxido de hidrógeno se verificó previamente, por valoración, la concentración del oxidante y se agregó antes que el colector.
- 4) Se dejó acondicionar la solución durante 5 min. Figura 14.
- 5) Se graduó el flujo de burbujas de aire en la celda de flotación para trabajar siempre con el mismo flujo.

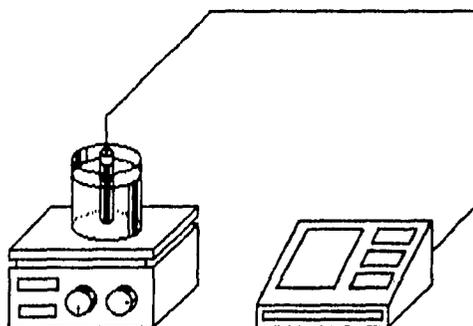


Figura 14. Condicionamiento del sistema para la flotación.

- 6) Se realiza la flotación del mineral durante 2 min, en una celda Hallimond (modificada), asegurando durante el proceso una agitación suave y constante sobre la pastilla porosa de la celda, tal como se muestra en la figura 15.
- 7) Ya transcurrido el tiempo de flotación, se colecta el mineral flotado y se recuperan las colas.
- 8) Ambas muestras se filtran al vacío, y se pesan con el propósito de obtener el rendimiento real en cada prueba.
- 9) Los filtrados fueron secados para tener condiciones de temperatura ambiente en el papel filtro, en cuanto a humedad excesiva, 5 minutos a 60° C.
- 10) Se pesó el contenido de cada parte, ya sea material flotado o colas, para obtener así parámetros de eficiencia en esta técnica experimental.

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

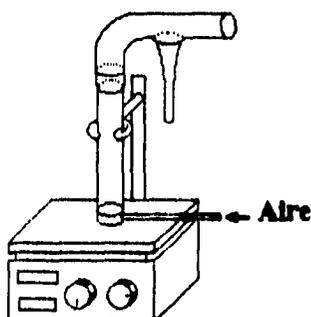


Figura 15. Aparato para la experimentación de las flotaciones de galena utilizando isopropilxantato como colector.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

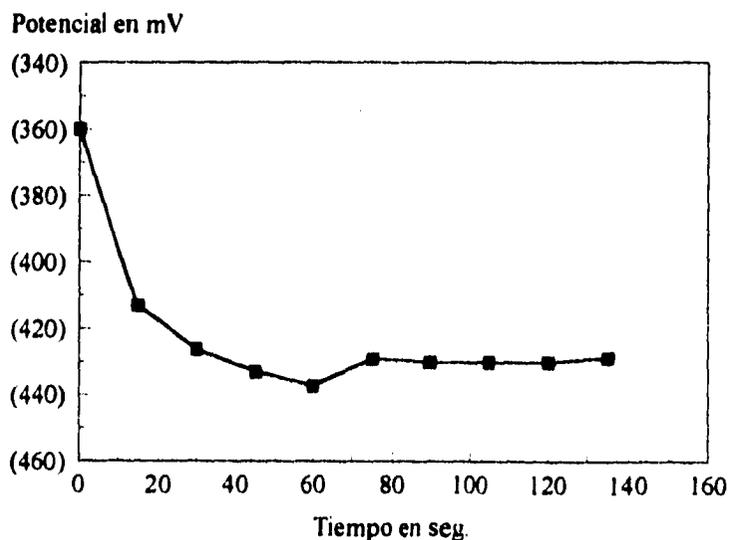
### 5.1 Estudio de la reacción de oxidación de la Galena

#### 5.1.1 Determinación de la cinética de la reacción

Para la obtención de la cinética de la reacción se trazaron cuatro curvas de potencial vs tiempo (gráficas 3 a 6). En el primer caso a pH 3 (gráfica 3), la variación de potencial se hace despreciable a los 90 segundos (1.5 minutos). La gráfica 4 muestra que el sistema a pH 6 se estabiliza (deja de reaccionar) a los 120 segundos (2 minutos). En el tercer caso, a pH 9, la mezcla de reacción deja de variar su potencial a los 135 segundos (2.25 minutos). La gráfica 6 muestra que el sistema a pH 12 se estabiliza (deja de reaccionar) a los 420 segundos (7 minutos). Estos experimentos se llevaron a cabo con agitación suficiente para mantener homogénea la mezcla de reacción. El acondicionamiento de la mezcla de reacción para su posterior flotación fue llevada a cabo con agitación. Vale la pena, también, mencionar que la cinética de la reacción realizada a pH ácido es más rápida que aquella que se realizó a pH alcalinos. Así entonces se observa que la tendencia de la reacción es a ser fuertemente dependiente del pH.

Así mismo se observó que la velocidad de reacción aumenta aún a un mismo pH cuando se agita vigorosamente la galena antes de hacerla reaccionar con el peróxido de hidrógeno. Esto se debe a que la galena se encuentra más dispersa y sin aglomerados.

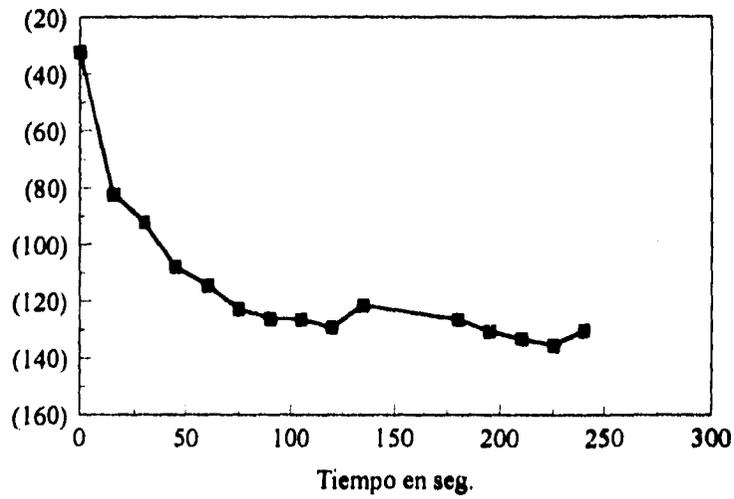
### Cinética de la Reacción de Galena.



Gráfica 3. Potencial vs. tiempo, pH = 3.05

## Cinética de la Reacción de Galena.

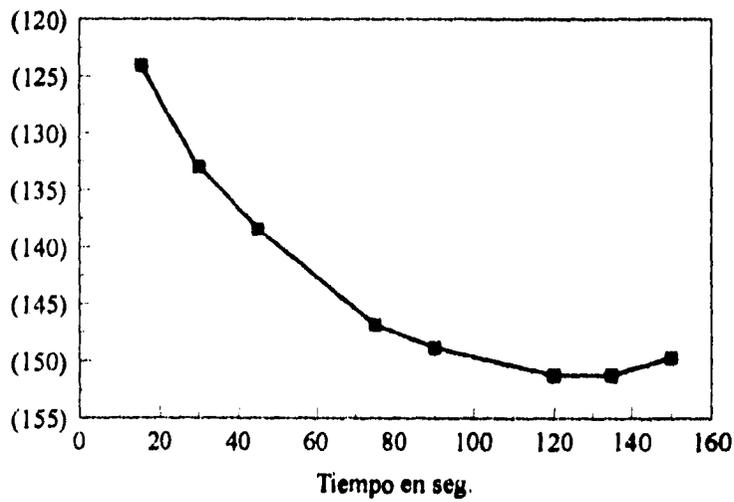
Potencial en mV



Gráfica 4. Potencial vs. tiempo, pH = 6.6

## Cinética de la Reacción de Galena.

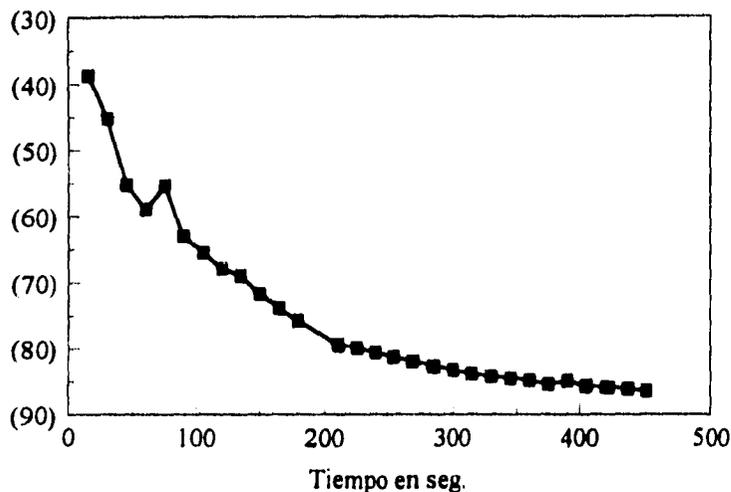
Potencial en mV



Gráfica 5. Potencial vs. tiempo, pH = 9.25

## Cinética de la Reacción de Galena.

Potencial en mV

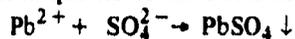


Gráfica 6. Potencial vs. tiempo, pH = 11.8

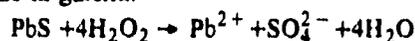
### 5.1.2 Estequiometría de la reacción

La gráfica 7 nos presenta dos curvas obtenidas de la polarografía. La proporción de alturas entre la curva del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la curva del  $\text{Pb}^{2+}$  nos ofrece la relación estequiométrica entre los reactivos. La relación  $\left[ \frac{i_{\text{H}_2\text{O}_2}}{i_{\text{Pb}^{2+}}} \right]$  es de 3.50. Sin embargo se

hizo la suposición que las velocidades de las especies eran iguales, lo que no es necesariamente cierto, y además las especies iónicas en la solución pueden combinarse para producir un precipitado con lo que no serían detectables en el polarograma:



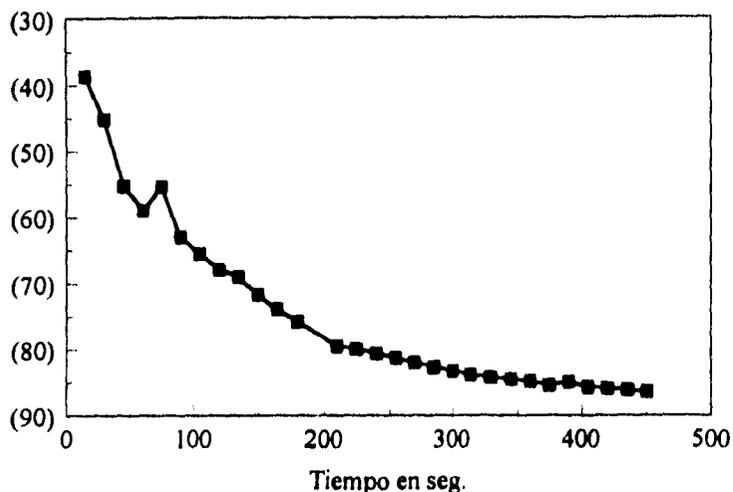
Considerando estos factores se propone la siguiente estequiometría para la reacción de la oxidación de la galena:



Se identificó también la especie  $\text{SO}_4^{2-}$  como producto de reacción al añadir  $\text{Ba}^{2+}$  a la solución a pH ácido (pH=2), obteniéndose un precipitado blanco no floculado característico del  $\text{BaSO}_4$ .

# Cinética de la Reacción de Galena.

Potencial en mV

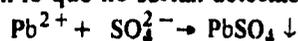


Gráfica 6. Potencial vs. tiempo, pH = 11.8

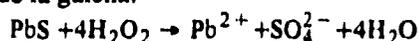
## 5.1.2 Estequiometría de la reacción

La gráfica 7 nos presenta dos curvas obtenidas de la polarografía. La proporción de alturas entre la curva del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la curva del  $\text{Pb}^{2+}$  nos ofrece la relación estequiométrica entre los reactivos. La relación  $\left[ \frac{i_{\text{H}_2\text{O}_2}}{i_{\text{Pb}^{2+}}} \right]$  es de 3.50. Sin embargo se

hizo la suposición que las velocidades de las especies eran iguales, lo que no es necesariamente cierto, y además las especies iónicas en la solución pueden combinarse para producir un precipitado con lo que no serían detectables en el polarograma:

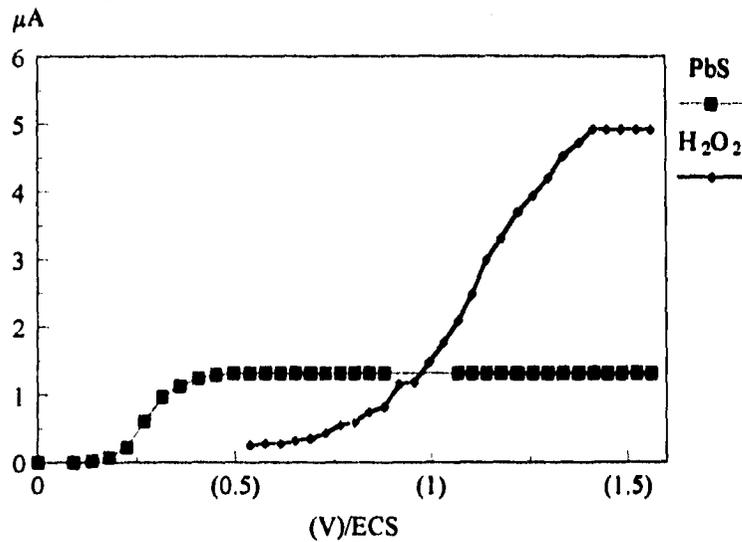


Considerando estos factores se propone la siguiente estequiometría para la reacción de la oxidación de la galena:



Se identificó también la especie  $\text{SO}_4^{2-}$  como producto de reacción al añadir  $\text{Ba}^{2+}$  a la solución a pH ácido (pH=2), obteniéndose un precipitado blanco no floculado característico del  $\text{BaSO}_4$ .

## Estequiometría de la Reacción de Galena.



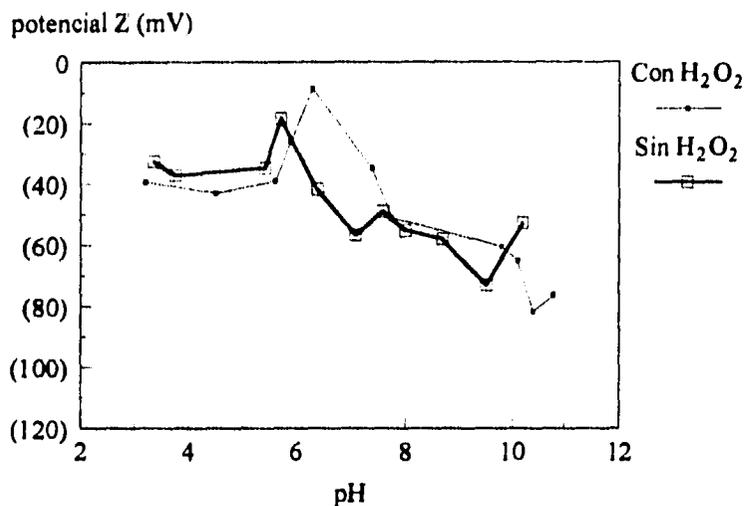
Gráfica 7. Estequiometría de la reacción entre la galena y el peróxido de hidrógeno. En esta gráfica no se representa la gráfica del electrolito soporte, sino que es restada a las dos curvas. Los números que se encierran en paréntesis son valores negativos.

### 5.2 Determinación del potencial electrocinético

A continuación se muestran las gráficas obtenidas a partir de la medición del potencial electrocinético para cada uno de los sistemas. Los sistemas medidos fueron: galena, galena-oxidante, galena-xantato, galena-oxidante-xantato.

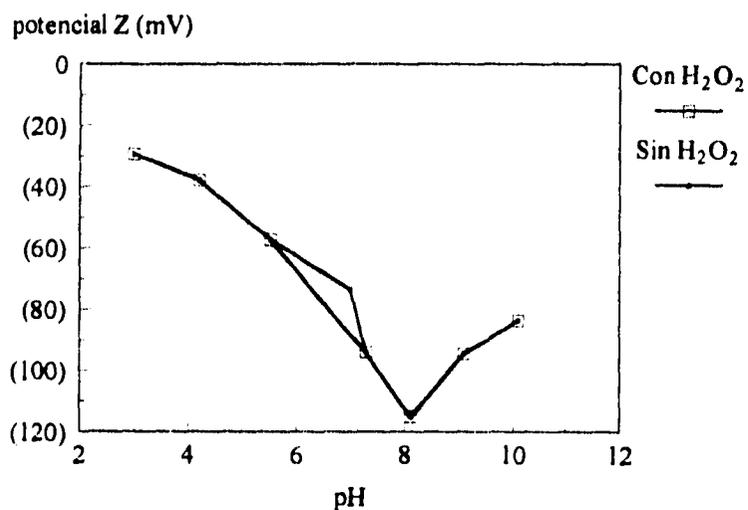
Según se puede observar en la gráfica 8 para la galena sola, toda la línea del potencial se encuentra por debajo del potencial cero. Por debajo de valores de pH 5.5 el valor de  $\zeta$  permanece prácticamente constante a -35 mV. A pH 5.7 alcanza el valor de  $\zeta$  máximo de -20 mV y a partir de entonces decrece conforme el pH se vuelve más alcalino descendiendo hasta -72 mV a pH 9.5. El sistema galena-peróxido de hidrógeno muestra una tendencia hacia potenciales menores a cero. El valor del potencial  $\zeta$  permanece prácticamente constante en pH de 3 a 4.8, incrementándose hasta un máximo de -10 mV a pH 6.2 y a partir de este punto desciende el valor de  $\zeta$  conforme se incrementa el valor del pH hasta 11, encontrándose el mínimo a pH 10.2 con valor de -80 mV. La gráfica no tiene ningún punto de carga cero.

## Potencial electrocinético



Gráfica 8. Potencial  $\zeta$ . Sistema galena (y oxidante). Los números que se encierran en paréntesis son valores negativos.

## Potencial electrocinético



Gráfica 9. Potencial  $\zeta$ . Sistema galena-colector (y oxidante). Los números que se encierran en paréntesis son valores negativos.

La representación del sistema galena-colector se presenta en la gráfica 9 en donde podemos ver que, como en las anteriores, no se presenta ningún punto de carga cero. El máximo se presenta desde el pH más ácido con -30 mV a pH 3 desde donde directamente cae al mínimo valor en pH 8.1 con valor de  $\zeta$  de -115 mV, para recuperarse e incrementar su valor a -84 mV (pH = 10.1).

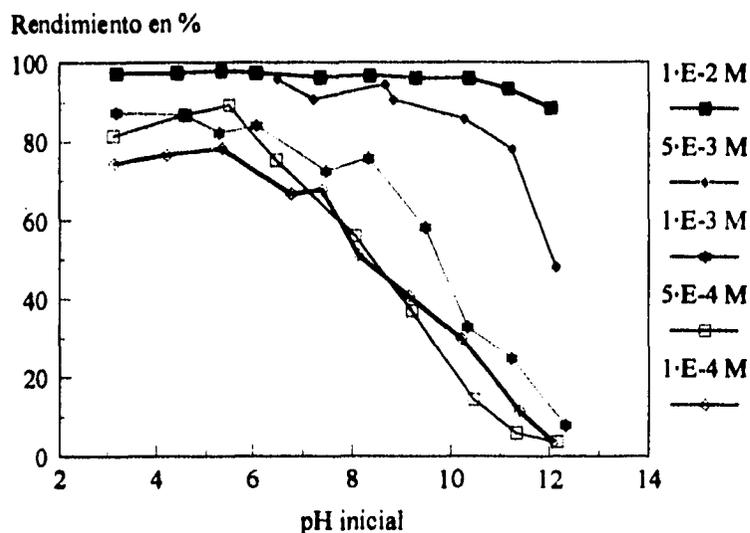
El sistema galena-oxidante-colector se representa también en la gráfica 9, es prácticamente igual al sistema que no contiene oxidante, indicando así que la variación en la superficie mineral producida por la presencia y ausencia de peróxido de hidrógeno es prácticamente nula.

### 5.3 Flotación de Galena

La gráfica 10 nos presenta la flotación de la galena en ausencia de oxidante, y en presencia de diferentes concentraciones de colector. Como se puede observar, este sistema aún sin la ayuda de un oxidante tiene buena recuperación y se tiene que a mayor concentración de colector ( $1 \cdot 10^{-2}$  M) existe una mayor recuperación, y a menor concentración de colector ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) menor es la recuperación. También la recuperación varía con el pH para todas las concentraciones de colector. En pH ácido y, principalmente para las concentraciones de colector de  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$  y  $1 \cdot 10^{-2}$  M, el valor máximo de la recuperación se alcanza en un valor de pH de alrededor de 5.5. Adelante del valor de pH 5.5 en que se alcanza el máximo de recuperación y hacia pH más alcalinos la recuperación decrece rápidamente. El decremento en la recuperación de galena en pH alcalinos es más pronunciado a menores concentraciones de isopropilxantato. Para las concentraciones más altas de colector ( $1 \cdot 10^{-2}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  M) los valores de la recuperación son inclusive aún aceptables.

El valor de pH en el que se encuentra mayor rendimiento es semejante al valor de pH donde se reporta el valor del potencial  $\zeta$  más alto de la galena sola. El hecho de que a valores de pH alcalinos el rendimiento sea más bajo se puede explicar por dos opciones. Primero, que al incrementarse la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la solución estos reaccionen con el plomo del mineral produciendo el hidróxido de plomo que recubre al mineral de una capa insoluble que evita que interactúe con el colector y, segundo, que el peróxido de hidrógeno reaccione con el colector de manera preferente al mineral, reduciendo así su concentración, y por tanto su efecto sobre la flotación del mineral.

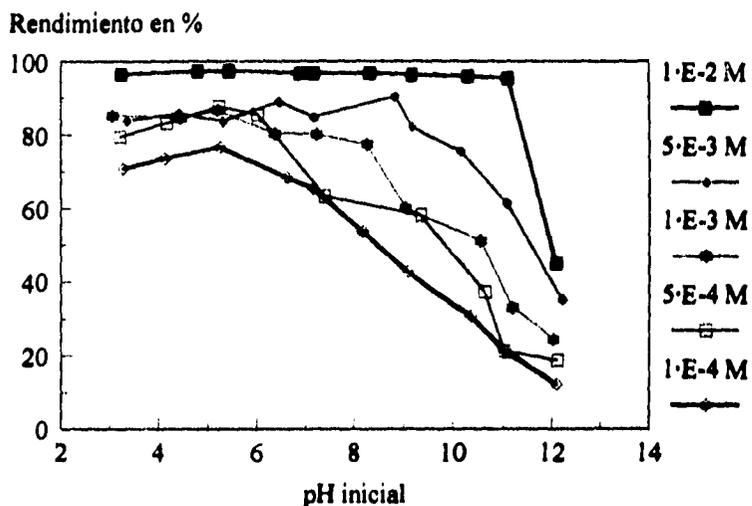
## Flotación de Galena



Gráfica 10. Flotación de galena en ausencia de oxidante.

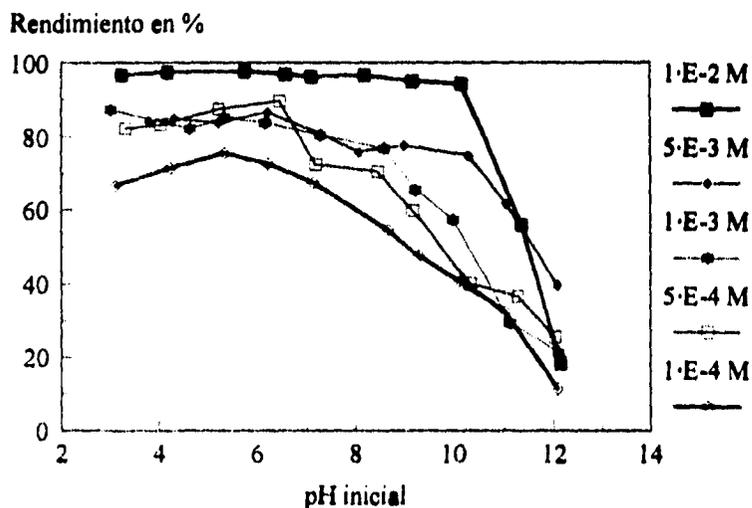
Las gráficas 11, 12, 13 14 y 15 reproducen los resultados conjuntos de la variación de la concentración del colector en el sistema de flotación, manteniendo constante la concentración de oxidante. Se observa también la tendencia (existen excepciones a la tendencia) a obtener mejores resultados en el rango de pH de 5 a 6. Se preserva también el hecho que, como en la ausencia de oxidante, las mejores recuperaciones se reportan a concentraciones de colector más altas, hasta  $1 \cdot 10^{-2}$  M. Se observa también que a excepción de la gráfica 11 que corresponde a la menor concentración del oxidante, la concentración más alta de colector a pH 12 tiene la más baja recuperación en contraste con la tendencia demostrada a valores más ácidos; es a pH 12 el único valor en que esto sucede. En ausencia de oxidante a pH 12 a concentración de colector  $1 \cdot 10^{-2}$  M la recuperación es mayor al 85%, mientras que en presencia de oxidante a concentraciones mayores de  $1 \cdot 10^{-4}$  M la recuperación no es mayor al 20%.

## Flotación de Galena



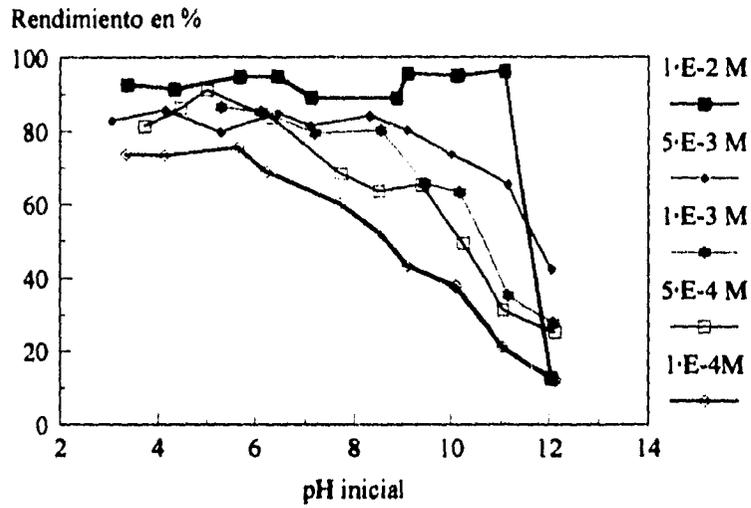
Gráfica 11. Flotación de galena con concentración de oxidante 1·10<sup>-4</sup> M.

## Flotación de Galena



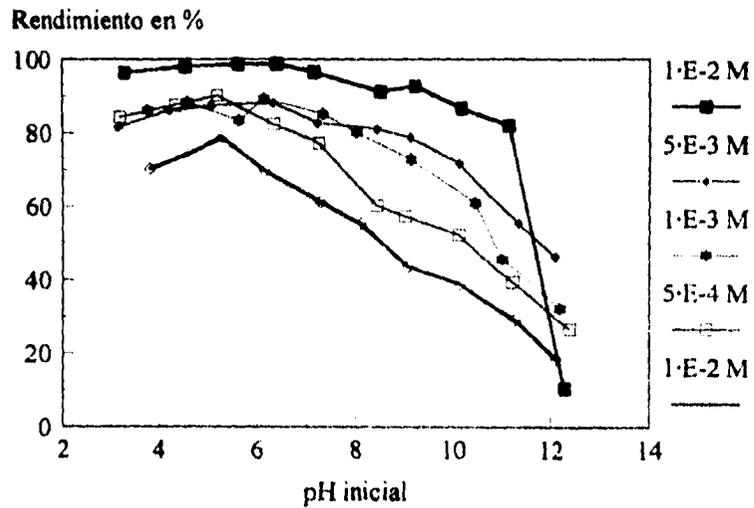
Gráfica 12. Flotación de Galena con oxidante 5·10<sup>-4</sup> M.

## Flotación de Galena



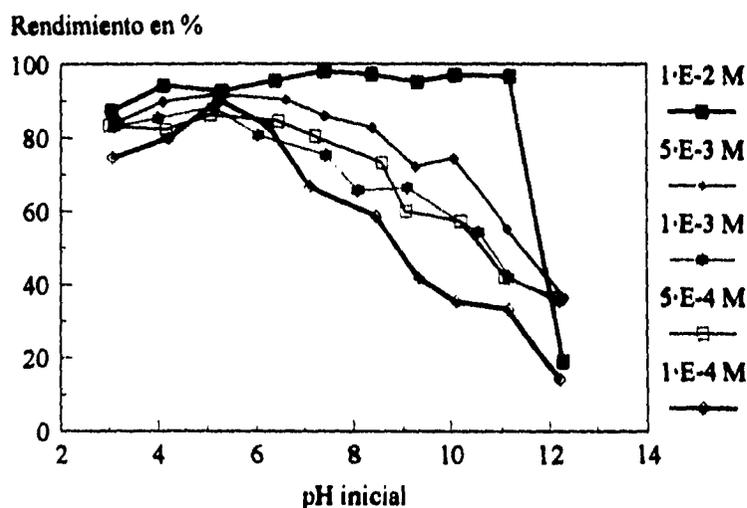
Gráfica 13. Flotación de Galena con oxidante  $1 \cdot 10^{-3}$  M.

## Flotación de Galena



Gráfica 14. Flotación de Galena con oxidante  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

## Flotación de Galena

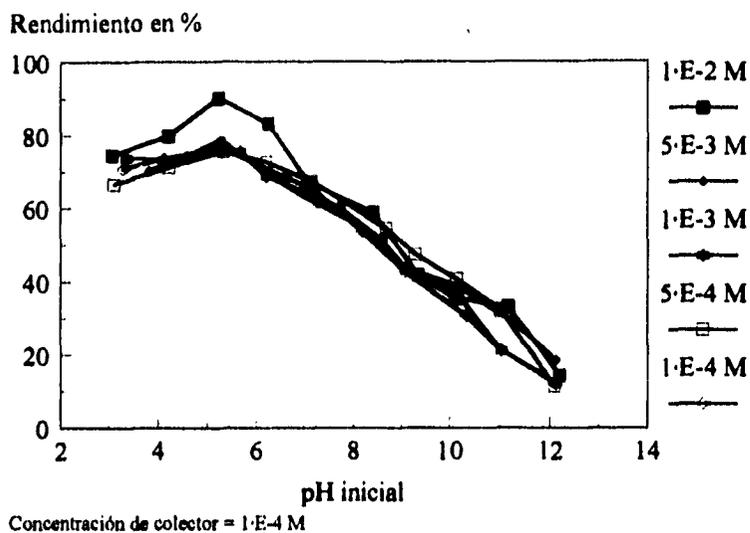


Concentración de oxidante =  $1 \cdot E-2$  M

Gráfica 15. Flotación de Galena con oxidante  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

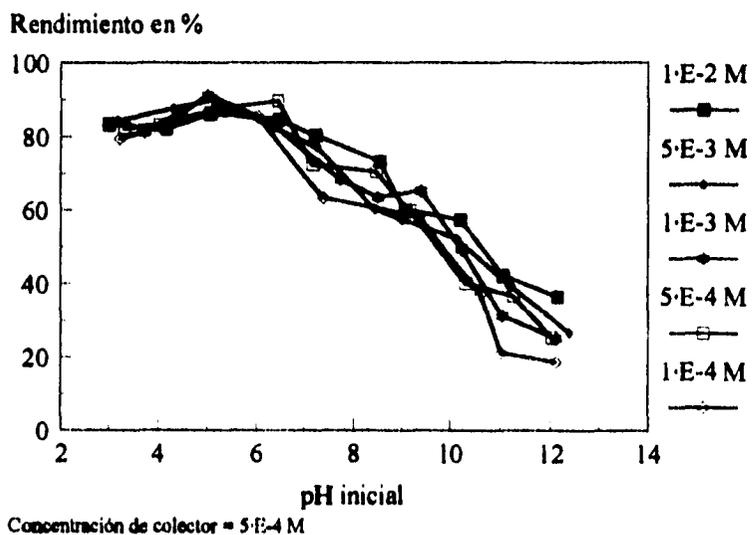
En las gráficas de la 16 a la 20 se representan varias concentraciones de oxidante para una cantidad de colector constante. Las gráficas no permiten tener una visión clara y precisa de la acción del oxidante. Sin embargo se puede observar el hecho que de pH 3 hasta 5, el valor de la recuperación varía de manera ligera (exceptuando para la gráfica 15 donde la recuperación es mayor para la concentración de  $1 \cdot 10^{-2}$  M de oxidante), incrementándose hasta el valor de pH alrededor de 5.5 donde se encuentran los valores más altos de recuperación en todas las gráficas citadas y, que a partir de este punto decrecen hasta el punto mínimo que se alcanza al valor más alcalino de  $pH=12$ .

## Flotación de Galena



Gráfica 16. Flotación de galena con colector  $1 \cdot 10^{-4}$  M.

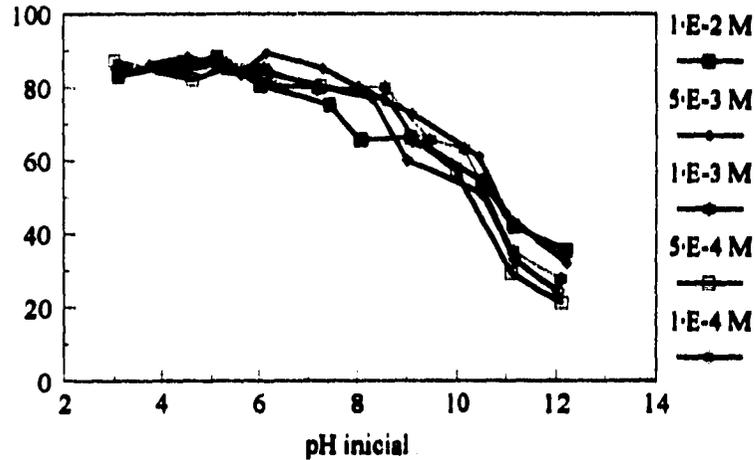
## Flotación de Galena



Gráfica 17. Flotación de galena con colector  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

## Flotación de Galena

Rendimiento en %

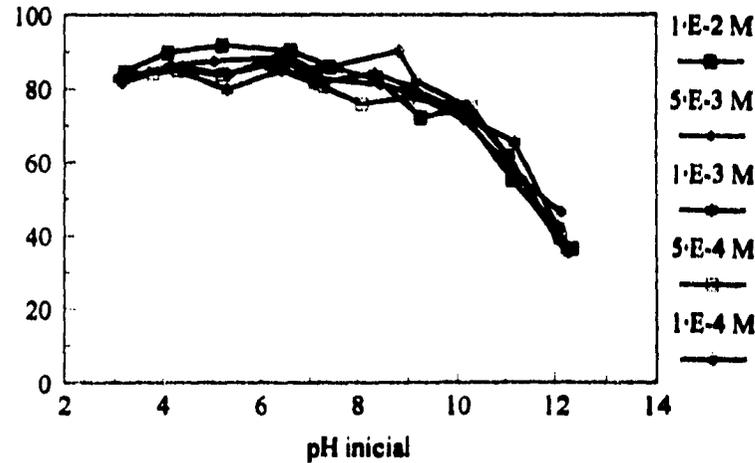


Concentración de colector = 1·E-3 M

Gráfica 18. Flotación de galena con colector  $1 \cdot 10^{-3}$  M.

## Flotación de Galena

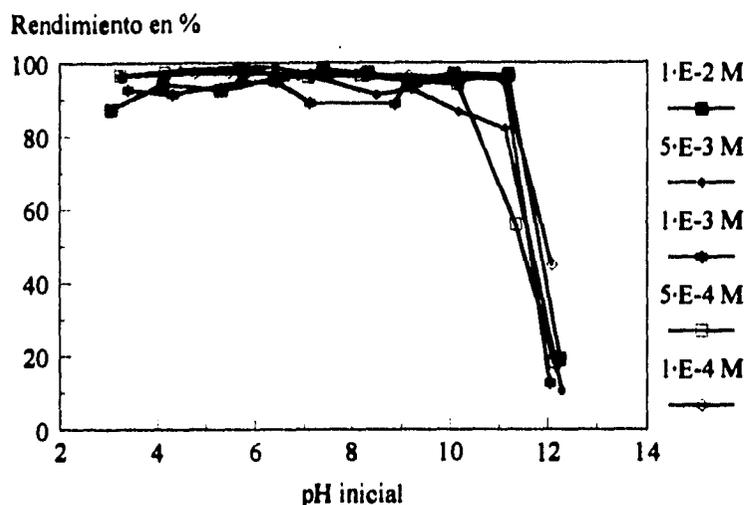
Rendimiento en %



Concentración de colector = 5·E-3 M

Gráfica 19. Flotación de galena con colector  $5 \cdot 10^{-3}$  M.

## Flotación de Galena



Gráfica 20. Flotación de galena con colector  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

El siguiente grupo de gráficas (21 a 30) presentan la recuperación de galena en función de la cantidad de peróxido de hidrógeno en la flotación a diferentes concentraciones de colector. Se destaca el hecho que a pH ácidos la acción del peróxido de hidrógeno es de baja magnitud, normalmente decreciendo la eficiencia de la flotación, siendo más notorio para las concentraciones de colectores más altas. En pH neutro se nota un cambio de tendencia. Para las concentraciones más bajas de colector, se incrementa la eficiencia de la flotación con respecto al aumento en la concentración del oxidante. Conforme el pH se va haciendo más alcalino la última tendencia se incrementa cuantitativamente y se hace extensiva hasta la concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  M mientras que a concentraciones de  $5 \cdot 10^{-3}$  M y  $1 \cdot 10^{-2}$  M la presencia del oxidante repercute en un decremento en la recuperación de la galena, pero menor decremento conforme el pH es más alcalino.

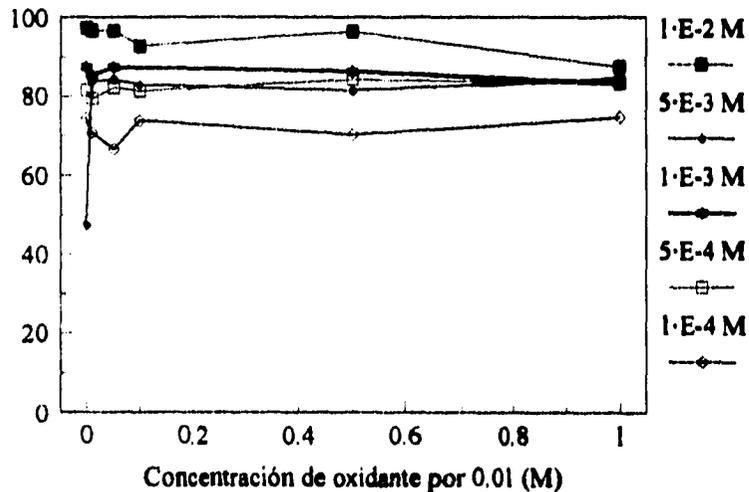
En el rango de pH de 3 a 6.9, a concentración de colector de  $1 \cdot 10^{-2}$  M, para concentraciones de oxidante menores a  $5 \cdot 10^{-3}$  M, el rendimiento permanece prácticamente inalterado, mientras que a concentraciones más altas de oxidante el rendimiento con concentración de oxidante de  $5 \cdot 10^{-3}$  M es mayor que a concentración  $1 \cdot 10^{-3}$  M y  $1 \cdot 10^{-2}$  M, y de valor muy semejante al rendimiento máximo. A valores de pH de 7 a 8.9 el comportamiento varía tan solo en el hecho en que la recuperación más baja se reporta correspondiendo a la concentración de  $1 \cdot 10^{-3}$  M para la concentración de colector  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

Desde el valor de pH 5 y hasta 12, el rendimiento en la flotación de galena con concentración de colector más baja ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) se ve mejorada al aumentar la concentración de oxidante, siendo más pronunciado el efecto mientras más alcalino es el sistema. Esta misma tendencia comienza a valor de pH 7 para la segunda y tercera menor concentración de colector,  $5 \cdot 10^{-4}$  M y  $1 \cdot 10^{-3}$  M, respectivamente. Sin embargo para la concentración de colector  $1 \cdot 10^{-3}$  M, la mejor recuperación se observa en la concentración de oxidante  $5 \cdot 10^{-3}$  M y decrece después en el valor máximo de concentración de oxidante.

En la gráfica 30 es interesante observar que el rendimiento para la concentración de colector más alta,  $1 \cdot 10^{-2}$  M, contrasta totalmente con la tendencia del resto de las curvas. Mientras las demás curvas reportan rendimientos más altos para concentraciones más altas de colector y conforme aumenta la concentración de oxidante, la mencionada curva tiene un comportamiento totalmente contrario. Decae bruscamente el rendimiento de la recuperación con la presencia de oxidante hasta los valores más bajos. Este comportamiento se menciona anteriormente en el análisis de las gráficas 12, 13 14 y 15.

## Flotación de Galena

Rendimiento en % en el intervalo de pH 3 a 4



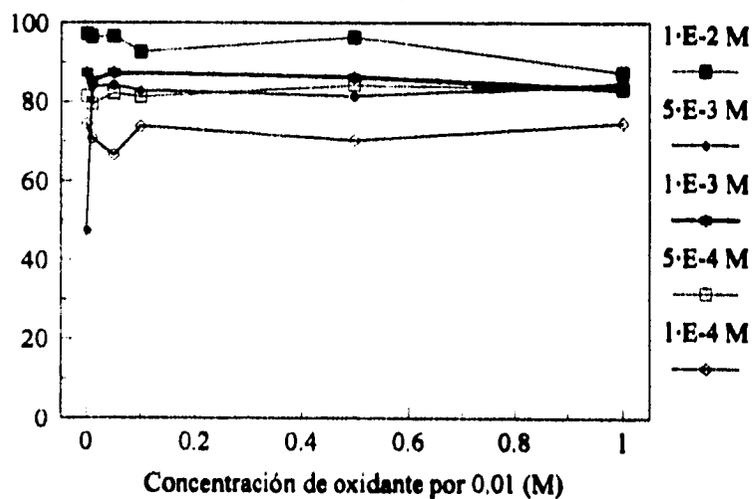
Gráfica 21.

Desde el valor de pH 5 y hasta 12, el rendimiento en la flotación de galena con concentración de colector más baja ( $1 \cdot 10^{-4}$  M) se ve mejorada al aumentar la concentración de oxidante, siendo más pronunciado el efecto mientras más alcalino es el sistema. Esta misma tendencia comienza a valor de pH 7 para la segunda y tercera menor concentración de colector,  $5 \cdot 10^{-4}$  M y  $1 \cdot 10^{-3}$  M, respectivamente. Sin embargo para la concentración de colector  $1 \cdot 10^{-3}$  M, la mejor recuperación se observa en la concentración de oxidante  $5 \cdot 10^{-3}$  M y decrece después en el valor máximo de concentración de oxidante.

En la gráfica 30 es interesante observar que el rendimiento para la concentración de colector más alta,  $1 \cdot 10^{-2}$  M, contrasta totalmente con la tendencia del resto de las curvas. Mientras las demás curvas reportan rendimientos más altos para concentraciones más altas de colector y conforme aumenta la concentración de oxidante, la mencionada curva tiene un comportamiento totalmente contrario. Decae bruscamente el rendimiento de la recuperación con la presencia de oxidante hasta los valores más bajos. Este comportamiento se menciona anteriormente en el análisis de las gráficas 12, 13 14 y 15.

## Flotación de Galena

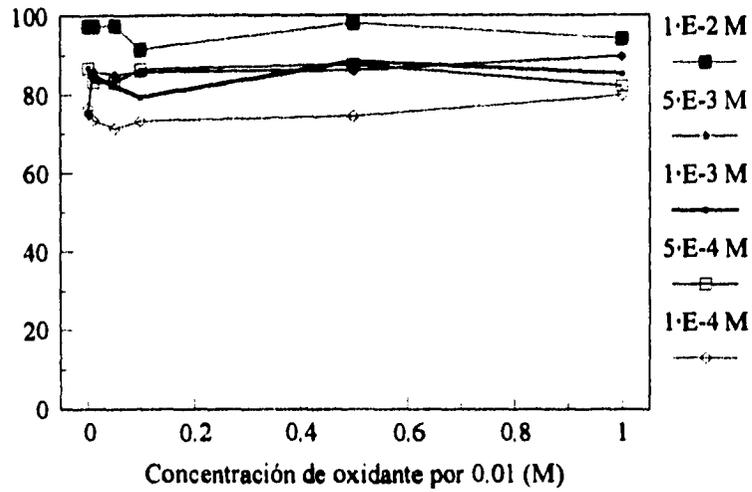
Rendimiento en % en el intervalo de pH 3 a 4



Gráfica 21.

## Flotación de Galena

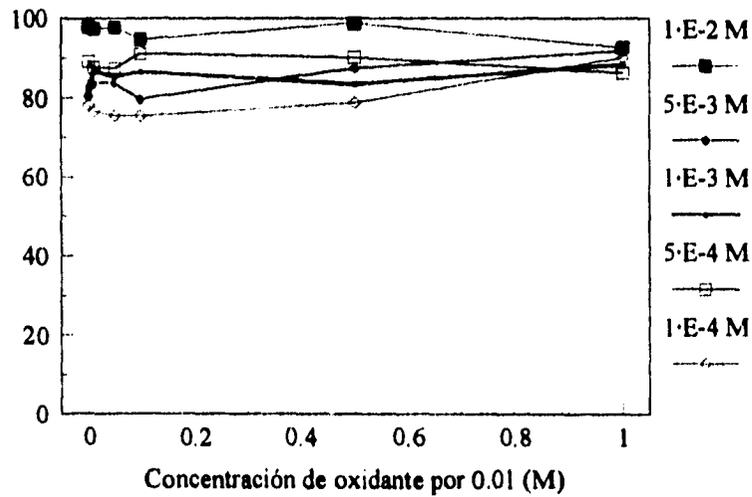
Rendimiento en % en el intervalo de pH 4 a 5



Gráfica 22.

## Flotación de Galena

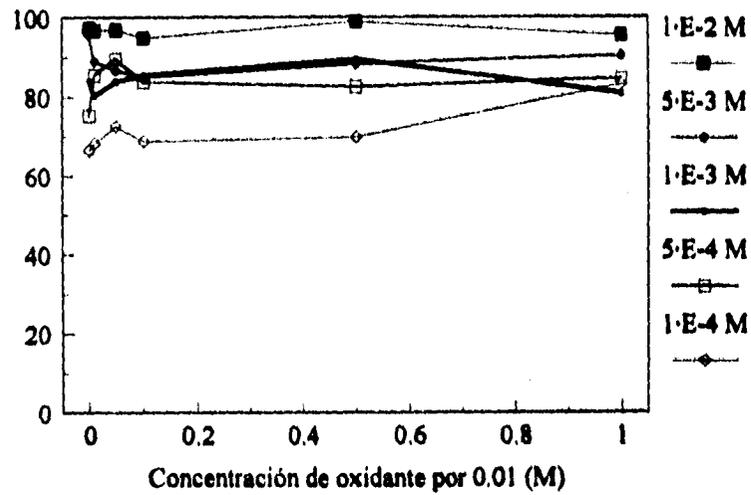
Rendimiento en % en el intervalo de pH 5 a 6



Gráfica 23.

## Flotación de Galena

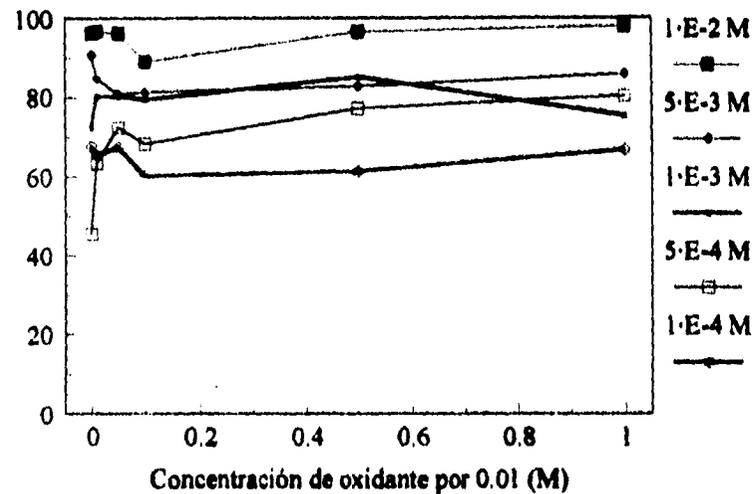
Rendimiento en % en el intervalo de pH 6 a 6.9



Gráfica 24.

## Flotación de Galena

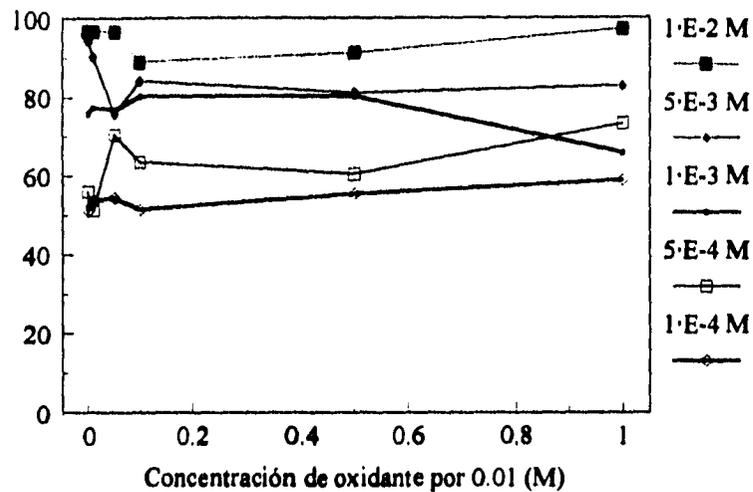
Rendimiento en % en el intervalo de pH 7 a 7.5



Gráfica 25.

## Flotación de Galena

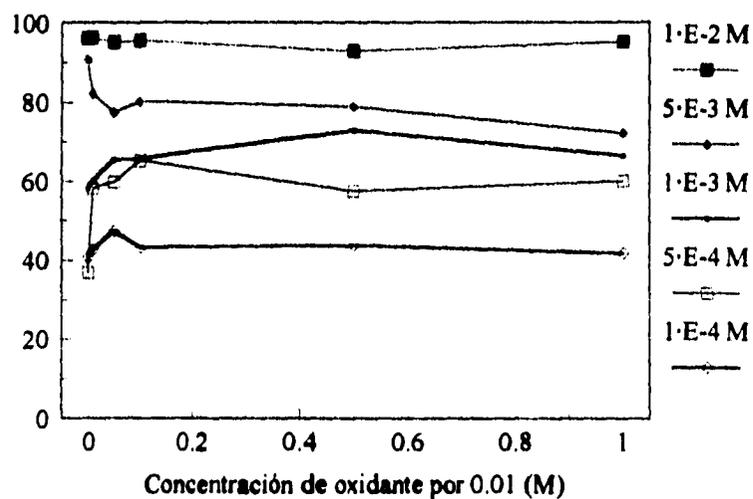
Rendimiento en % en el intervalo de pH 8 a 8.9



Gráfica 26.

## Flotación de Galena

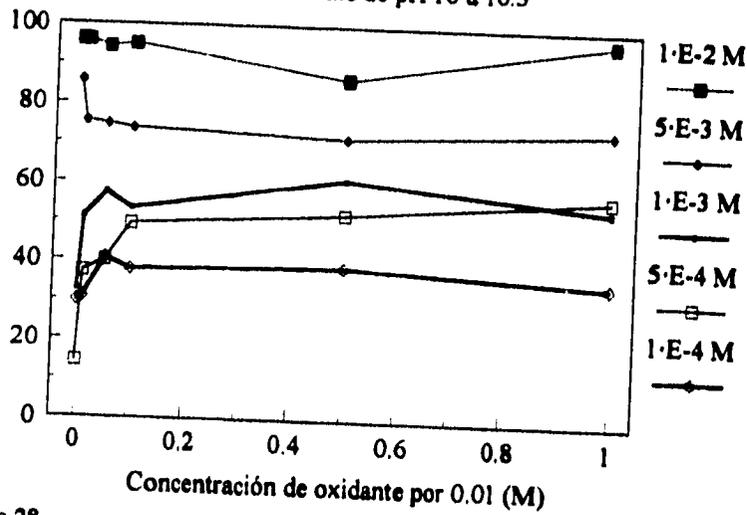
Rendimiento en % en el intervalo de pH 9 a 9.3



Gráfica 27.

## Flotación de Galena

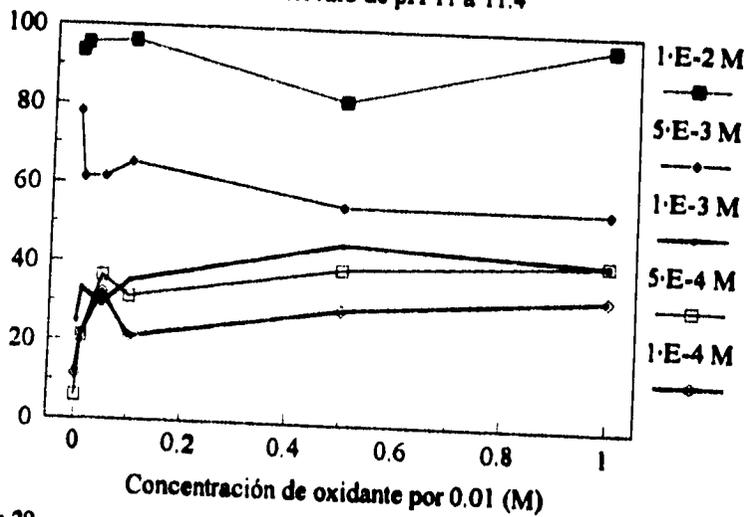
Rendimiento en % en el intervalo de pH 10 a 10.3



Gráfica 28.

## Flotación de Galena

Rendimiento en % en el intervalo de pH 11 a 11.4

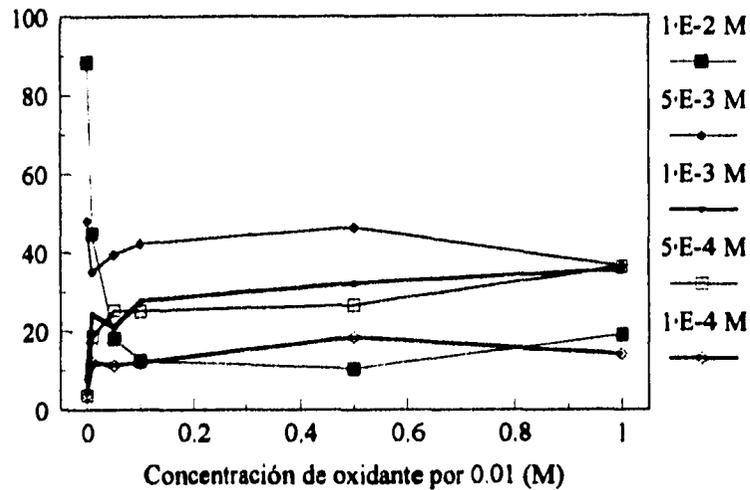


Gráfica 29.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## Flotación de Galena

Rendimiento en % en el intervalo de pH 12 a 12.3

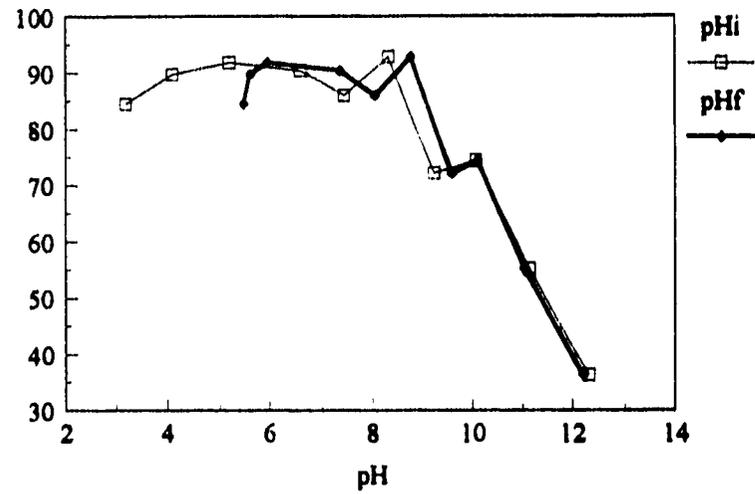


Gráfica 30.

Las gráficas de las flotaciones fueron hechas con el pH inicial de la flotación, pero sin embargo, tal como lo observaron M. Arnaud, S. Partyka y J. M. Cases en sus experimentos [14], el pH aumenta durante la flotación por la absorción del colector en la superficie del mineral. Esto se observa en la gráfica 31 al graficar el pH inicial y el pH final de la flotación. Aquí se observa que, en efecto, el pH se incrementa pero sólo cuando las flotaciones se llevan a cabo a valores de pH menores a 9. Mientras más alcalino es el sistema, el rendimiento disminuye, al tiempo en que la diferencia entre el pH inicial y final disminuye también. Esto nos da una respuesta del por qué decrece el rendimiento a pH alto, y se debe a la disminución de la presencia del colector en la superficie del mineral.

## Variación del pH en la flotación.

Recuperación en %



Gráfica 31. Variación del pH en la flotación. Concentración de colector =  $5 \cdot 10^{-3}$ , Concentración de oxidante =  $5 \cdot 10^{-3}$ .

## 6. CONCLUSIONES

La reacción de la galena con el peróxido de hidrógeno tiene una cinética rápida a pH ácido. La cinética de la reacción tiene una fuerte influencia del pH al cual se lleva a cabo y del grado de dispersión del mineral. La reacción es más rápida a pH ácido (1.5 minutos a pH 3) y se vuelve más lenta hacia valores de pH alcalino (7 minutos a pH 12), y esto afecta el tiempo de acondicionamiento previo al proceso de flotación, repercutiendo tanto en tiempo, como en costo de equipo (se requiere de equipo más grande) y costo de operación (agua y energía eléctrica) para proceso alcalino.

El comportamiento natural de la galena en general, es que ésta flota mejor en el intervalo de pH ácido-neutro, independientemente de la cantidad de colector utilizada, inclusive en la ausencia del colector se registran rendimientos aceptables. La buena interacción que existe entre el mineral y el colector permite tener rendimientos superiores a 80% en pH ácidos, que es donde normalmente se llevan a cabo los procesos de flotación por espuma. Aún así, la flotabilidad de la galena aumenta conforme se incrementa la concentración de colector xantato, sin embargo, esta tendencia tiene un límite ya que al haber un exceso importante de colector en el sistema de flotación se forma el dixantógeno en el seno de la solución y no en la superficie del mineral y tiende a precipitarse por su baja solubilidad. Este límite no fue observado en el curso de la experimentación, ya que se utilizaron concentraciones de colector por debajo de este límite.

El efecto del peróxido de hidrógeno sobre la flotación de la galena tiene dos puntos de vista ya que el rendimiento varía con el pH. Primero, a pH ácido el efecto del peróxido de hidrógeno es, en el sentido práctico, mínimo sobre el rendimiento de la flotación. Y, segundo, a pH alcalino el rendimiento de la flotación de la galena se ve sensiblemente incrementado, sin embargo, en este rango de pH, el rendimiento en general del proceso, está muy por debajo de los niveles prácticos de flotación.

Para los problemas de separación de menas complejas, el hecho de que el peróxido de hidrógeno no tenga efectos relevantes en el nivel de la práctica puede ser de gran ayuda, ya que el peróxido de hidrógeno puede tener efectos de activador o depresor en alguna otra especie sulfurada presente en una mena de composición variable y baja ley en el caso de operación en el rango de pH ácido a neutro. Para pH alcalinos, aunque la recuperación no es alta, puede servir también para la separación de mezclas de minerales.

Así este trabajo, en conjunción con otras investigaciones sobre el proceso de flotación de espuma, son una ayuda para la mejor comprensión de este proceso y una guía para conseguir un mejor aprovechamiento de los recursos minerales en México.

## **7. BIBLIOGRAFIA**

- [1] INEGI. Estadísticas Históricas. Tomo I.
- [2] DESARROLLO DE LA TEORÍA DE LA FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS. Flemming G. M., Kitchener J. A. Nature 24 (1965) 101-105.
- [3] GEOLOGÍA ECONÓMICA DE MÉXICO. Salas, G. P., Ed. Fondo de Cultura Económica, México. (1988)
- [4] BIBLIOTECA DEL INGENIERO QUÍMICO. Robert H. Perry, Cecil H. Chilton, 5ª Edición. Vol. 5 (1986) 21-[73-77].
- [5] FLOTATION. Aplan F. S. Ecnycloped of Chemical Technology. Kirk Othmer, 3ª Edición, Vol. 10 (1980) 523-547.
- [6] MINERAL FLOTATION. Woods, R. COMPREHENSIVE TREATISE ON ELECTROCHEMISTRY. Bockris (1980) 571-595.
- [7] ELECTROCINÉTICA Y EL POTENCIAL Z. Herrera Urbina (Sin publicar).
- [8] COLLOID AND INTERFACE SCI., Wiersema, A.L. Loeb, y J. T. G. Overbeck, J. Vol. 22, (1966) P.H.
- [9] QUÍMICA GENERAL MODERNA. Babor J. A., Ibarz J. 4ª Edición, Editora Nacional S. A., México, D. F. (1954).
- [10] MERCADO DE VALORES. Nacional Financiera No 4, 1992.
- [11] LVII ASAMBLEA GENERAL ORDINARIA 1994. SEMIP. Dirección General de Minas 55-56. (1994).
- [12] BANCO DE COMERCIO EXTRIOR.
- [13] LA MINERÍA EN MÉXICO. INEGI. Ed 1994.
- [14] ETHYLXANTHATE ABSORTION ONTO GALENA AND EXPHALERITE. Arnaud, M., Partyka, S., Cases J. M. Colloids and Surfase, 37 (1989) 235-244. Elsevier