

00523  
56



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ADSORCIÓN DE COLECTORES TIPO XANTATO  
(ETIL, ISOPROPIL Y AMIL) SOBRE PIRITA  
SÍLICE Y MAGNETITA.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A  
**FABIÁN JOAQUÍN URBINA GARCÍA**



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

2003

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Fabián Joaquín Urdina García

FECHA: 24 de Julio de 2009

FIRMA: 

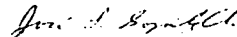
**Jurado asignado:**

- |                       |                                     |
|-----------------------|-------------------------------------|
| <b>Presidente:</b>    | Prof. José Luz González Chávez      |
| <b>Vocal:</b>         | Prof. Nadia Marcela Munguía Acevedo |
| <b>Secretario:</b>    | Prof. Alfonso López Juárez          |
| <b>1er. Suplente:</b> | Prof. Olivia Zamora Martínez        |
| <b>2do. Suplente:</b> | Prof. Rosa Elva Rivera Santillán    |

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

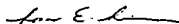
Laboratorio # 104, División de Estudios de Posgrado, Departamento de Química Analítica y Departamento de Ingeniería Metalúrgica Laboratorio # 112, Edificio D, de la Facultad de Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor del tema:**



Dr. José Luz González Chávez.

**Supervisor técnico:**



Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

**Sustentante:**

  
Fabián Joaquín Urdina García.

## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
<b>3. GENERALIDADES</b>	
3.1. Los Minerales	9
3.1.1. Pirita ( $\text{FeS}_2$ )	9
3.1.2. Sílice ( $\text{SiO}_2$ )	12
3.1.3. Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	16
3.2. Flotación de minerales	18
3.3. Adsorción	22
3.3.1. Causas y tipos de adsorción	25
3.4. Los colectores	27
3.4.1. Clasificación de los colectores	29
3.4.2. Mecanismo de reacción colector-mineral	32
3.5. Los Xantatos	39
3.4.3. Preparación y purificación	42
3.4.4. Características estructurales	42
3.4.5. Usos	44
3.4.6. Técnicas de análisis	46
3.4.7. Toxicidad	47
3.5. Potencial Electrocinético	48
3.5.1. Efecto de la adsorción de iones y moléculas en el potencial electrocinético	56
3.6.2. Importancia y aplicaciones del potencial zeta	58
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
4.1 Purificación de xantatos	61
4.2 Determinación de la pureza de xantatos	63
4.3 Molienda y granulometría de los minerales	66
4.4 Estudio espectrofotométrico y polarográfico para la detección de interferencias en el análisis de los xantatos	67
4.5 Análisis de xantatos por espectrofotometría de UV-Visible	71
4.6 Determinación de la cantidad de xantato adsorbido en los minerales por espectrofotometría de UV-Visible	74
4.7 Determinación del potencial electrocinético de los minerales en ausencia y en presencia de xantatos	76
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.1 Purificación de xantatos	78
5.2 Determinación de la pureza de xantatos	78
5.3 Estudio espectrofotométrico y polarográfico para la detección de interferencias en el análisis de los xantatos	80
5.4 Análisis de xantatos por espectrofotometría de UV-Visible	82

5.5	Determinación de la cantidad de xantato adsorbido en los minerales por espectrofotometría de UV-Visible	85
5.6	Determinación del potencial electrocinético de los minerales en ausencia y en presencia de xantatos	90
6	CONCLUSIONES	105
7	BIBLIOGRAFÍA	109

D

## **AGRADECIMIENTOS.**

Al CONACYT proyecto J27848T.

A DGAPA (UNAM) proyecto IN206399.

Al Fundación UNAM bajo el programa PROBETEL por el apoyo económico recibido durante la realización de este proyecto.

Al Dr. José Luz González Chávez, por su tiempo, paciencia, observaciones, apoyo y comprensión durante la realización de esta tesis.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán, por sus observaciones y todo el apoyo técnico, académico y humano recibido durante la realización de esta tesis.

A todos los miembros del jurado evaluador por su tiempo, observaciones y sugerencias hechas a este trabajo profesional.

A mí, por ser una persona consistente, tenaz, fuerte, genuino y valiente en el logro de mis metas, por mis esfuerzos y días dedicados a mi formación profesional durante 6 años de estudio y experiencias vividas en este periodo de mi vida, por no rendirme bajo ninguna circunstancia por muy adversa que pareciera, y por haber vivido esta etapa.

A mi segunda casa y mi ALMA MATER: mi Universidad Nacional Autónoma de México.

E

## DEDICATORIAS

Este trabajo va dedicado a una persona importantísima y agradable. En todo momento estubo al pie del cañón, aguantó, se mantuvo y sostuvo sus principios e ideales hasta verlos hechos trizas, pisoteados y quemados por los mismísimos destructores de las mentes tranquilas. Sus fuerzas nunca lo abandonaron, dio lo mejor con los destacados, fue firme y humilde con los peores y malvados, siempre estubo dispuesto a aprender, a errar y a aceptar sus errores por muy cruel que fuera la verdad. Siempre estubo buscando al verdad con los principios básicos de la naturaleza y aferrándose al conocimiento de la especie humana. Siempre estubo conmigo, nunca me abandonó y sus consejos sabios y ciertos llegaron en el momento justo. Fue muy valiente bajo cualquier circunstancia, nunca ha olvidado de donde vino y mucho menos sus raíces...con mucho cariño y aprecio a ti con todo el respeto...**Fabián Urbina.**

Con todo mi cariño y todo mi ser dedico este trabajo a los que me dieron la vida y una educación, a los que gracias a sus desvelos y sacrificios durante todo mi crecimiento y formación ahora están más que orgullosos de este momento en el tiempo y lugar indicado por lograr uno más de sus objetivos en la vida: mis padres **Rosalina García** y **Joaquín Urbina**...gracias por todo.

A una gran persona que en algún momento pensó que no me importaba pero él sabe que su compañía, su conocimiento y amor hacía mí es muy importante y siempre lo ha sido, esa persona que aprecio y admiro por su gran capacidad y por ser un enorme atleta como los grandes, sus esfuerzos y retos me hicieron crecer junto a él. Esa persona que pasó cerca de 20 años de su vida a mi lado...mi hermano **Miguel A. Urbina**...gracias hermano te quiero no lo olvides...por cierto **"Galvanoplastia: es el proceso por el cual se sobre poner a cualquier cuerpo sólido una capa de metal disueto en un líquido valiéndose de corrientes eléctricas"** más vale tarde que nunca...te quiero.

Este trabajo también esta dedicado a una personita muy especial que llegó con la torta llena de amor y felicidad bajo el brazo, sin hacer ruido, poco a poco, nadie lo vio acercarse y de repente apareció en escena...con todo el amor que le tengo a ese pequeño ser humano y que lo amo y me ha permitido estar dentro de su mundo de una manera incondicional donde me veo reflejado hace algunos años...para tí **Xiomani** con todo mi amor.

A un par de personas enormes y grandiosas que se unieron en la línea de mi vida y hasta ahora he aprendido mucho de ellos, los admiro, aprecio y quiero mucho por ser muy fuertes, por tener un corazón enorme y una valentía hacia las situaciones más adversas que se les han presentado y han sabido salir adelante siempre y en todo momento, además de superarse y desear lo mejor para ellos a cualquier precio...ahí y por quererme mucho...**Kirpal L. M. T.** y **Martene Tenorio** los quiero mucho y les agradezco su compañía y comprensión. Este trabajo lleva mucho de esos aprendizajes y se los dedico con todo mi corazón como un ejemplo de superación.

A mis abuelos **Antonia Bautista**, **Cipriano García**, **Amalia Ruiz** y **Manuel Urbina** (q.p.d) con todo mi amor y por los buenos recuerdos que tengo de ustedes. A mis tías **Juanita Roldán**, gracias por cuidar de mí de pequeño y **Rafaela Roldán** por sus visitas y compañía durante mi infancia, las quiero muchas gracias.

A mis tíos **Victor García**, **Ramón García**, **Rafael García** y **Eliseo García** y mis tías **Isabel Ochoa**, **Lucía Guerrero** y **Beatriz Córdoba** quienes han estado en los momentos más importantes de mi vida y con quien compartí gran parte de mi infancia manteniendo unida a la familia en todo momento y siempre preocupándose por mí para tener lo mejor...a ellos muchísimas gracias los quiero.

A mis tías **Magdalena** y **Camela Urbina**, a mis tíos **Javier** y **Ramiro** por todo su apoyo y amor por muy lejos que estemos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

F

Con todo mi cariño para mis tías **Concepción Díaz**, mejor conocida como conchita, **Isabel Díaz** mejor conocida como Chabela por los momentos de relajó en los que he podido estar contigo, por tener en ti un apoyo enorme para llevar a cabo mis estudios y terminarlos, además de tener a unos hijos fenomenales. A **Ricardo Díaz** por los grandes momentos de los Rolling Stones...muchas gracias...va con todo mi cariño.

A la familia **García Aguilar**, **Lilía Aguilar** y **Leopoldo García** (¡¡¡A TODOS!!!), esto es, al bufete de abogados y magistrados de Aragón, al bufete **González Aguilar**, esto es, a la abogada **Elia Aguilar** y su Lic. **Amando González** (casi magistrado, viva U2), muchas gracias por los grandes momentos agradables que pude encontrar en su casa y con su compañía.

Con todo mi cariño a toda la bola de mis primos con los que he aprendido demasiado más no todo **Rafael**, **Israel**, **Betzabé**, **Christian**, **Omar**, **Karla**, Las gemelas **Mallinalli** y **Citlalli**, espero que algún día las logre identificar, **Juan Manuel**, **Enrique**, **Montserrat**, **Francisco**, **Elizabeth**, **Edgar**, **Hugo**, **Claudia**, **Isabelita**, **Luis Alberto**, **María Fernanda** (la licenciadita), **José Armando**, **Guiselita**, **Rodrigo** y **Yair**...que les sirva de ejemplo condenados y nunca se rindan para llegar a esta meta. Gracias por todos los momentos compartidos por muy breves que hayan sido siempre han estuvieron a mi lado y eso vale mucho para mí.

Con todo cariño y amor para la maravillosa familia que tengo, es tan grande, que tendría que escribir otras 100 hojas de dedicatoria...no me olvido de ustedes...gracias.

Con todo mi cariño y aprecio a la bola de individuos que se arriesgaron a ser mis amigos y compartir una amistad duradera durante muchos años, toda la carrera, y estar juntos en el momento indicado, en el tiempo indicado y en la situación adecuada, sacarme de clases, estar en las quemas de batas, por existir chicas tan guapas y permitirme el gusto de conocerlas, por esos vienes de alcohol, por los reventones y experiencias en la Doctores (estuvo cerca)...muchas gracias por su amistad y confianza y los buenos momentos siempre... (que bárbaros)...hasta la Victoria, siempre!...**Mireya**, **Rosangel** y **Mirna Avendaño**, **Erwin** y **Familia**, **Angelina**, **Olivia**, **Francisco** y **Familia**, **Adriana**, **Yair** y **Jessica**, **Elizabeth**, **Martha** y **Elvira Trejo**, **Lupita**, **Agustín**, **Leonel**, **Erick Luz M.** y **Familia**, **Gabriela**, **Marco Antonio Vera**, **Nadeshda Cossete**, **Ivonne Rosales**, **Armando Retama**, **Ariadna Pico Rojas**, **Yuri** y **Victor**, **Margarita Logni**, **Olga** y **Xavier**, **Carlos Augusto**, **Edgar Vargas**, **Jesús Isaac**, **Christian Morales T.**, **Eduardo Pérez**, **David**, **Itzel Pérez**, y **Adriana Meré**, **Tania Campos**, **Sonia**, **Rosa**, **Paty**, **Elisa**, **Verónica Vital**, **Paty**, **Minlam Espinosa**, **Citlali**, **Claudia** (Claus), **Adela Lemus**, **Flor**, **Luisa**, **Francisca** y **Jesús**, **Isela**, **Patricia Bolaños**, **Teresa Alonso** y **Adriana**...y como acostumbamos en las tesis, se las dedico a todos aquellos que faltaron por mencionar pero que también son parte de este proyecto y que estuvieron conmigo y me apoyaron en todo momento.

A mis futuros hijos que yacen aún dentro de mí, pero que algún día se cristalizarán y serán parte de mi vida, de mi sangre y mi mente...para ustedes con cariño.

Y por último a todas aquella personas a las que nunca les caí bien, me odiaron, me criticaron, fui su veneno, en fin también a todas ellas que nunca pudieron aguantarme y soportarme ni en pintura va dedicado por que sin ustedes nunca hubiera distinguido entre lo bueno, sano y agradable, de lo podrido, bajo, sucio y ruin de mí persona para poder superarme a mí mismo y llegar a ser una persona mejor...y también por darme cuenta que ustedes no vallan la pena, muchas gracias.



***"Nuestros pensamientos  
son las sombras de nuestros sentimientos,  
siempre más oscuros, más vanos,  
más sencillos que éstos."***

***Frederick Nietzsche***

***"El mismo Dios no puede subsistir sin  
los hombres sensatos, dijo Lutero,  
con razón; pero lo que calló Lutero  
es que menos podría subsistir Dios  
sin los insensatos."***

***Frederick Nietzsche***

***"La obstinación cristiana  
en representarse al mundo feo  
y malo ha vuelto efectivamente  
malo y feo al mundo."***

***Frederick Nietzsche***

***"La risa es un ser malicioso,  
pero de conciencia tranquila"***

***Frederick Nietzsche***

***"La única diferencia entre los hombres  
no es la inteligencia, sino más bien  
las habilidades de cada uno"***

***F.J.U.G.***

***"...pero el tiempo es vida y la vida  
reside en el corazón y cuanto más  
ahorran de esto,  
la gente menos tenía"***

***Momo.***

**"Velada anarquista  
Teatro mágico  
Entrada no para cualquiera  
Solo para locos,  
¡¡ lo..co..s !!"**

**El Lobo estepario**

**1. RESUMEN.**

En el presente trabajo se realizó un estudio de adsorción de colectores tipo xantato, de diferente tamaño de cadena hidrocarbonada, sobre tres minerales pirita, sílice y magnetita.

El xantato presenta dos máximos de absorción a 226 y a 301.5 nm en el intervalo de UV-Visible. Mediante esta técnica se cuantificó la cantidad de xantato remanente en solución y se determinaron los porcentajes de adsorción sobre los distintos minerales en función del tiempo de contacto del mineral con la solución de xantato.

Finalmente, se llevaron a cabo estudios de potencial electrocinético de los minerales en solución acuosa y en contacto con solución de xantato. Se presentan los resultados de dichas mediciones, las cuales ponen en evidencia las modificaciones superficiales que experimenta el mineral por acción del colector.

**JUSTIFICACIÓN.**

Los xantatos son las sales metálicas de los ésteres de los ácidos ditiocarbónicos. En la actualidad el principal uso de los xantatos es como colectores en los procesos de flotación de la industria minera, con el fin de separar los sulfuros durante el beneficio de minerales<sup>39</sup>.

Los efluentes resultantes de estos procesos de beneficio, contienen una pequeña cantidad del xantato que no fue adsorbido.

Como los xantatos se encuentran en forma de sal soluble, pueden formar complejos con los iones metálicos que se encuentran disueltos en el agua y con aquellos contenidos en los organismos acuáticos. Algunos investigadores han propuesto que esta complejación puede extender la vida media de los xantatos que es de aproximadamente 4 días.

La mayoría de estos efluentes no presentan un sistema de tratamiento, enviándose directamente a la presa de jales o a diferentes cuerpos de agua, siendo la ruta más común de exposición, principalmente para los organismos de los medios acuáticos como peces, microflora y microfauna<sup>34</sup>.

Es por eso que es necesario conocer y determinar la cantidad de xantato remanente en los efluentes, de igual manera el destino de esta sustancia, con el

fin de cuantificar el riesgo ambiental asociado a su uso, porque hasta al momento no existe una sustancia inocua que pueda sustituirla.

Los xantatos no se encuentran legislados como residuos peligrosos por la Environmental Protection Agency (EPA-EUA), ni por el Instituto Nacional de Ecología (INE-México)<sup>20, 21, 25</sup>

El consorcio minero de estudio, concentra mineral de hierro (magnetita) mediante un proceso magnético. Algunas zonas de depósito contienen mineral con cierto contenido de sulfuros, que no se separan durante la concentración, por lo que al entrar en el horno de cocción, se producen importantes emisiones de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) a la atmósfera. Para separar los sulfuros, se planea instrumentar un proceso de flotación utilizando como agente colector xantato amilico de potasio.

La unión entre la pirita (principal mineral sulfurado en el consorcio) y el xantato no es completamente eficiente. Cuando se mezcla el xantato con la pulpa mineral, una parte de ésta es adsorbida por el mineral de pirita, mientras que la otra sección queda en solución.

Diversos estudios reportan la toxicidad de estos compuestos hacia los peces y otros tipos de vida acuática, también se reportan investigaciones acerca de la toxicidad de los productos de descomposición de los xantatos, por lo que es

## ***JUSTIFICACIÓN***

necesario contar con métodos analíticos para poder determinarlos de manera cualitativa y cuantitativa. En la actualidad se encuentran reportados diversos métodos para analizar xantatos en el orden de ppm<sup>41</sup>.

**OBJETIVOS:**

- Determinar la cantidad de colector adsorbido sobre pirita, sílice y magnetita.
- Estudiar el efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada de distintos colectores tipo xantato (etil, isopropil y amil) en la adsorción sobre pirita, sílice y magnetita.
- Determinar el potencial electrocinético de los diferentes minerales en ausencia y en presencia de colector y utilizarlo como una herramienta para conocer cualitativamente la adsorción de colector sobre los minerales, y para establecer las modificaciones superficiales de los mismos.

**2. INTRODUCCIÓN.**

Alrededor de las dos terceras partes del territorio mexicano, cuya extensión total en la superficie continental es de 1,967,183 km<sup>2</sup>, se encuentran formadas por rocas ígneas y metamórficas, con las características geológicas adecuadas para la existencia de minerales.

Las condiciones topográficas y geológicas del suelo mexicano en el que el espacio cultivable es relativamente reducido (alrededor del 20%), explican por qué prácticamente por todos los ámbitos del territorio se extienden yacimientos de minerales muy variados, sólo en 4 estados de la República (Quintana Roo, Yucatán, Campeche y Tabasco) aún no se localizan yacimientos de importancia, pero en todos los demás estados se registran actividades mineras.

En cuanto a la variedad de la producción minera, se extraen 47 minerales diferentes, entre los que se encuentran el oro y la plata, 14 no ferrosos, 4 siderúrgicos y 27 no metálicos.

El desenvolvimiento de la nación mexicana encuentra como uno de sus principales sustratos a la minería. A raíz de la conquista española y gracias a la actividad de los mineros, se amplió la extensión de las tierras descubiertas y se inició su colonización, se unieron las partes remotas de nuestro territorio con el centro, con los puertos y con las fronteras. Posteriormente los ferrocarriles surgieron como consecuencia de la producción y consumo de los centros mineros.



## CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN

Por lo que toca a la dispersión de la industria minera a lo largo y a lo ancho del territorio, basta señalar que actualmente esta actividad se encuentra diseminada en más de 301 municipios, de los cuáles sólo 10 corresponden a capitales de estados.

La estabilidad monetaria y la capacidad de exportación ha descansado en gran parte en la producción de los mineros, desde luego más en el pasado que en la actualidad, pues todavía en el año 1883 la exportación de minerales y metales representaba el 80% del total y en los últimos años ha significado alrededor del 17%.

La minería en las últimas 4 décadas, ha sido la base en que se ha fincado la industrialización del país, ya que ha suministrado las materias primas de industrias tan importantes como la siderúrgica, eléctrica, automotriz, química y de transformación en general.

En cuanto a la evolución de la minería en México, se pueden señalar, con cierta precisión, tres etapas:

-La primera, comprendida desde antes de la llegada de los españoles a nuestro país hasta finales del siglo XIX, fue una minería primordialmente de metales preciosos.

-La segunda, que abarca de fines del siglo XIX a los años cuarenta del siglo XX, y en la que sin dejar de producir oro y plata, nuestra minería dio una atención

creciente a los yacimientos de minerales industriales, tales como plomo, zinc, hierro, carbón mineral, cobre, estaño, manganeso, etc.

-La tercera etapa, a partir de los años cuarenta del siglo XX, muestra una diversificación de nuestra producción al enriquecerse con una amplia gama de minerales no metálicos, entre los que han destacado por su importancia el azufre, la fluorita y la barita.

No obstante, México ha ocupado durante las últimas décadas un lugar destacado en la producción de metales preciosos, particularmente plata. Éstos ya no son los más importantes dentro del cuadro de nuestra producción minera, en donde representan únicamente el 18% del valor total, mientras que los metales industriales no ferrosos lo son con el 40% del valor total de la producción; los minerales siderúrgicos representan el 22% y los no metálicos el 20%<sup>25</sup>.

En suma, sin la actividad de los mineros, México no hubiera podido alcanzar el desarrollo de que hoy disfruta y quizá no hubiera podido consolidar su soberanía sobre tan extenso territorio por la lentitud con que se hubiera llevado a cabo su colonización.

**3. GENERALIDADES.**

**3.1 LOS MINERALES.**

**3.1.1 PIRITA.**

Fórmula química:  $\text{FeS}_2$ .

Clase: sulfuros.

Etimología: deriva de un término que significa "fuego" en alusión a su capacidad de desprender chispas al ser golpeada con el eslabón.

***Propiedades físicas:***

Color: amarillo latón.

Raya: gris o pardo negra.

Brillo: metálico.

Dureza: 6 a 6.5 Mhos

Densidad:  $5.02 \text{ g / cm}^3$ .

Óptica: Opaco. Color crema amarillento.

Otras: fácilmente se limonitiza. Es un sulfuro muy duro, paramagnético y termómetro geológico.

**Composición química:**

Contiene 46.4% de Fe y 53.6% de S. El arsénico, antimonio y níquel pueden entrar en la red formándose, en el caso de este último, una serie de minerales como la bravoita "  $S(NiFe)$  " y la vaesita "  $S_2Ni$  " .

La pirita tiene una estructura cristalina cúbica, donde los iones ferroso  $Fe^{2+}$  están colocados en las esquinas; los centros de las caras están ocupados por iones azufre arreglados en pares llamados "dum-bell". El azufre de la pirita se encuentra como  $S^{1-}$ .

El enlace es predominantemente covalente. La pirita tiende a oxidarse completa y fácilmente en aire en comparación con otros sulfuros, lo cual puede contribuir a que su comportamiento electrocinético y que en la flotación sea diferente al de otros sulfuros.

En solución acuosa los productos de oxidación incluyen:  $Fe^{2+}$ ,  $H^+$  y  $SO_4^{2-}$  en el rango de pH ácido-neutro, así como especies oxidadas del hierro sobre la superficie en medio alcalino. A valores de pH muy bajos, el azufre elemental es estable en el sistema de la pirita. Otra propiedad de la pirita que se cree juega un importante papel durante la flotación, es su solubilidad relativa en medio acuoso.

La variabilidad en el carácter químico es debido al ambiente disposicional y puede crear diferencias en cuanto al comportamiento de este mineral durante la flotación de diferentes muestras de pirita.

***Forma de presentarse:***

Es uno de los minerales que cristalizan con mayor facilidad. Son típicos los cubos más o menos equidimensionales, el octaedro y el pentagonododecaedro (o piroedro). También se presentan en formas masivas granudas, testáceas, mamelonares, etc.

La heterogeneidad superficial química y física que presenta la pirita es una propiedad general de los minerales sulfurados, debido a la naturaleza no estequiométrica de componentes naturales y otras inclusiones minerales.

La pirita es un semiconductor tipo n y esta característica se cree puede influir sobre la cinética de flotación. Es el más frecuente de los sulfuros, pudiéndose formar en ambientes muy variados:

- En segregación magmática.
- Accesorio en rocas ígneas.
- Metamorfismo de contacto.
- Depósitos vulcano-sedimentos masivos.
- Hidrotermal de baja temperatura.
- Sedimentario.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

La pirita suele tener asociados oro y cobre. En algunos países se emplea directamente para extraer azufre para producción de ácido sulfúrico y sulfato ferroso<sup>4, 16, 26, 35, d, e</sup>.

#### **3.1.2 SILICE (CUARZO).**

Fórmula química:  $\text{SiO}_2$

Clase: silicatos.

Subclase: tectosilicatos.

Grupo: de la silice.

Sistema: romboédrico, la estructura  $\text{SiO}_2$  del cuarzo admite 8 maneras diferentes de ordenarse espacialmente

Etimología: deriva del alemán "quartz" antigua denominación de este mineral y de la palabra "quars" nombre dado por los mineros a Sajonia y Bohemia. El libro " De re metallica, J Agrícola", es uno de los más antiguos en que aparece esta denominación.

#### ***Propiedades físicas:***

Raya: incolora.

Brillo: vítreo intenso especialmente en cristal de roca, mate en calcedonias, algunos son transparentes y otros translúcidos.

Dureza: 7 Mhos

Densidad: forma a)  $2.65 \text{ g/cm}^3$  cuarzo y forma b)  $2.53 \text{ g/}$  cuarzo.

---

### ***CAPÍTULO 3: GENERALIDADES***

Óptica: débil birrefringencia, polarización rotatoria, uniaxial positivo

Otras: fuertemente piezoelectrico.

#### ***Composición Química:***

El  $\text{SiO}_2$  puro tiene 46.7% de Si y 53.3% de  $\text{O}_2$ . El cuarzo presenta dos formas: cuarzo a), estable hasta 573 °C y cuarzo b), por encima de la misma. Solamente es atacable por el bórax fundido y por el ácido fluorhídrico.

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

#### ***Forma de presentarse:***

Atendiendo a la diferencia de color se dan las siguientes variedades del cuarzo:

Variedades macrocristalinas:

- Cristal de roca, transparente.
- Cuarzo lechoso, blanco opaco.
- Amatista, transparente violeta.

- Cuarzo rosado, rosa, rojo o rosáceo.
- Citrino o falso topacio, amarillo transparente.
- Cuarzo ahumado, gris o negro.
- Cuarzo falso zafiro, azul.
- Jacinto de Compostela, rojo opaco.

**Color:**

Variedades criptocristalinas o Calcedonias:

- Ágata: con bandas de colores vistosos paralelas a los bordes.
- Ónix: con las bandas alternantes de colores claros y oscuros.
- Jaspe: opaca de colores vistosos.
- Sílex: opaca de colores claros y oscuros.
- Xilópalo: madera silicificada.
- Heliotropo: verde con manchas amarillas también llamado Jaspe sanguíneo.

Existen cristales de formas hexagonales y tamaños considerables, coronados por una pirámide trigonal. Estos cristales se pueden encontrar lo mismo aislados que maclados.

El tamaño de los cristales varía entre los especímenes que pesan una tonelada hasta las partículas diminutas que centellean sobre las superficies rocosas. El cuarzo también es común en formas masivas que contienen partículas



### ***CAPÍTULO 3: GENERALIDADES***

con tamaños desde granulado grueso hasta criptocristalino (granos invisibles para el ojo, pero observables en un microscopio).

Es el mineral más común, compuesto por dióxido de silicio o sílice,  $\text{SiO}_2$  distribuido por todo el mundo como componente de rocas o en forma de depósitos puros, es un constituyente esencial de las rocas ígneas, como el granito, la riolita y la pegmatita, que contienen un exceso de sílice.

Muchas vetas de cuarzo depositadas en fisuras de rocas forman la matriz de muchos minerales valiosos. Los metales preciosos, como el oro, se encuentran en cantidad suficiente en las vetas de cuarzo como para justificar la extracción de este mineral. El cuarzo es también el constituyente principal de la arena.

El mineral puro es incoloro, pero es frecuente que esté teñido por impurezas. Los cristales de cuarzo exhiben una propiedad llamada efecto piezoelectrico, producen una tensión eléctrica cuando están sometidos a presión a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas. Tienen también la propiedad de girar el plano de la luz polarizada.

Las distintas formas de calcedonia y muchas de las variedades cristalinas del cuarzo se usan como gemas y otros ornamentos. Las rocas de cristal puro se utilizan en equipos ópticos y electrónicos.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

Como arena, el cuarzo se utiliza con profusión en la fabricación de vidrio y de ladrillos de sílice o como cemento y argamasa.

El cuarzo molido sirve de abrasivo en el cortado de piedras, en los chorros de arena y en el molido de vidrio. El cuarzo en polvo se usa para hacer porcelana, papel de lija y relleno de madera.

Se utilizan grandes cantidades de cuarzo como fundente en operaciones de fundición. Casi todo el cristal de cuarzo natural de alta calidad, importante materia bruta en la industria electrónica, puede sintetizarse como grandes placas para la radiotecnía y la óptica UV, debido a sus propiedades piro y piezoeléctricas. Es fundamental en la industria electrónica de precisión<sup>16, 26, f, g, h, i, j</sup>.

#### **3.1.3 MAGNETITA.**

Fórmula química:  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Clase: óxidos.

Grupo: de la espinela.

Etimología: Probablemente derivada del nombre de la localidad de Magnesi en Macedonia. Una fábula de Plinio atribuye el nombre al de un pastor de nombre Magnes que descubrió el mineral al observar que se adhería a los clavos de su calzado.

***Propiedades físicas:***

Color: negro.

Raya: negra.

Brillo: metálico.

Dureza: 5 a 6.5 Mhos.

Densidad: 5.2 g / cm<sup>3</sup>.

Óptica: opaco, de color gris e isótropo.

Otras: caracterizado por su fuerte magnetismo.

***Composición química:***

Contiene 31.03% de FeO y 68.97% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Existen sustituciones de Fe por magnesio y manganeso. El vanadio también puede reemplazar al hierro dando lugar a la Coulsonita. La magnetita pulverizada es soluble en ácido clorhídrico concentrado. Desde el punto de vista químico es un óxido de hierro que contiene alrededor de un 28% de oxígeno y un 72% de hierro.

***Forma de presentarse:***

Frecuentemente en cristales octaédricos, raramente en dodecaédricos. Masivo o diseminado en agregados granulares compactos, también en arenas sueltas magnéticas.

La magnetita cristaliza en el sistema cúbico, en octaedros o rombo dodecaedros perfectos, negros y brillantes, con las caras estriadas. Por lo general,

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

se encuentra en forma de masas compactas y granulares de color negro de hierro, con iridiscencias azuladas.

Este mineral tiene brillo metálico y es opaco a la luz, la raya es negra. Es frágil, desprovisto de exfoliación y muy pesado, es duro y por eso se raya con dificultad con la navaja. No se altera con facilidad, es fuertemente magnético (es atraído por un imán) y a veces también puede ser magneto polar (atrae los objetos de hierro) constituyendo, por tanto, un imán natural. Pertenece a la familia de las espinelas y tiene, por tanto, una estructura muy compleja.

La magnetita está difundida en todo tipo de rocas. Característica de este mineral es la génesis por segregación magmática, propia de las rocas félicas y ultrafélicas ricas en hierro y magnesio. En efecto, durante la consolidación de la masa magmática, es de los primeros minerales en formarse y a continuación se concentra en las capas inferiores debido a su alto peso específico. Es el más rico e importante de los minerales de hierro, se emplea en la industria siderúrgica para la preparación de aceros especiales<sup>4, 16, 26, a, b, c</sup>.

#### **3.2 FLOTACIÓN DE MINERALES.**

El campo de la metalurgia extractiva abarca una gran cantidad de procesos tanto físicos como químicos que intervienen en la obtención de un metal a partir de su mineral. Uno de los primeros pasos encaminados hacia este fin, es el proceso de flotación, el cual está caracterizado por la separación sólido-sólido. Este

---

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

proceso proporciona los medios de separación de los componentes valiosos de una mena, produciendo un concentrado de mineral adecuado para alimentar eficientemente operaciones subsecuentes como procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos.

En principio, cualquier propiedad física puede ser usada para distinguir y separar partículas minerales de la ganga. En la práctica, la mayoría de los procesos caen dentro de alguno de los siguientes tres tipos:

**-Proceso de concentración gravimétrica**

**-Métodos magnéticos**

**-Procesos de flotación**

Este último es el más usado para la separación de sólidos en la industria minera y química. Las operaciones de flotación se basan frecuentemente en el conocimiento empírico y es altamente deseable el desarrollar procedimientos analíticos que ayuden a elucidar las reacciones que intervienen en el proceso.

A partir de este sencillo concepto se ha desarrollado una técnica refinada de gran versatilidad en sus aplicaciones y de gran sensibilidad para la separación.

Actualmente es el método de procesamiento de minerales de interés económico más importante y versátil. A pesar de su extraordinaria importancia

económica, nunca ha despertado un gran interés general, por lo que el conocimiento sobre el tema es relativamente limitado.

La flotación ha permitido el beneficio de yacimientos minerales complejos y de baja ley, cuya concentración por otros métodos sería antieconómica. La teoría de la flotación aprovecha las diferencias de las propiedades fisicoquímicas entre los minerales constituyentes de una mena para llevar a cabo separaciones específicas de interés comercial. A pesar de esto, la teoría que rige este proceso es compleja y aún no se comprende totalmente<sup>1, 9, 36</sup>.

En el proceso de flotación, las partículas de mineral relativamente finas y bajo condiciones especiales (potencial, pH, hidrofobicidad superficial), se adhieren a las burbujas de una corriente de aire ascendente a través de la pulpa acuosa (suspensión en agua del mineral molido) siendo arrastradas a la superficie, en donde quedan retenidas formando una capa estable de espuma que impide su sedimentación hasta que las burbujas se revientan.

Para lograr la separación de los constituyentes de un mineral complejo se acondiciona la pulpa con diferentes reactivos, los cuales interactúan con la superficie de las partículas minerales acentuándose las diferencias en las propiedades fisico-químicas superficiales existentes entre ellos, debido a la diferente respuesta de los reactivos químicos empleados en la flotación. La afinidad y la adherencia de las partículas por la fase gaseosa es lograda mediante

la adición de un reactivo químico llamado **COLECTOR** que hace a las partículas de mineral hidrofóbicas o repelentes al agua.

Existen un gran número de agentes químicos empleados en flotación, los factores principales que determinan su selección son: las formas minerales (sulfuros, especies oxidadas y/o metálicas) y la complejidad del mineral (la asociación de los minerales valiosos entre sí y con los minerales de la ganga)<sup>1,33,38</sup>. La flotación de sulfuros es el tipo de flotación mineral de mayor importancia económica, por lo que ha recibido gran atención por los investigadores del ramo.

Actualmente son dos los mecanismos que han sido aceptados como los responsables de la adsorción del colector sobre los sulfuros minerales.

Uno de estos mecanismos es químico y consiste en la quimiadsorción. El otro mecanismo es electroquímico, consiste en la formación de una doble capa eléctrica y da lugar a un producto oxidado, el dixantógeno para el caso del xantato, que es la especie hidrofóbica que se forma y adsorbe sobre la superficie del mineral.

Este mecanismo es aplicable a pirita, arsenopirita y pirrotita. Existen otros minerales que presentan ambos mecanismos, por ejemplo la calcopirita<sup>10</sup>.

**3.3 ADSORCIÓN.**

La adsorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase se interpenetran entre aquellas de la otra fase para formar una solución con la segunda fase. El término **adsorción**, que abarca tanto a la absorción como a la adsorción, es una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve de una fase para acumularse en otra, particularmente para casos en los que la segunda fase es un sólido.

La adsorción involucra la acumulación en la interfase o concentración de sustancias en la superficie. El proceso puede ocurrir en una interfase entre cualquiera dos fases, por ejemplo, interfases líquido-líquido, gas-sólido o líquido-sólido. El material donde se concentra o es adsorbido es el **adsorbente** y la fase que se adsorbe es el **adsorbato**.

La adsorción fue observada por primera vez por C. W Scheele en 1773 para gases y subsecuentemente para soluciones por Lowitz en 1785. Las primeras mediciones cuantitativas de adsorción fueron hechas por Moroso (1783, 1803), Rouppe y Norden (1799).

Ellos encontraron que un número de gases se adsorbieron en carbón de leña y que la cantidad de gas que se adsorbe depende de la composición del gas. Van Saussure (1814) examinó el proceso de adsorción con más detalle y descubrió que la cantidad de gas que se adsorbe depende de la temperatura,



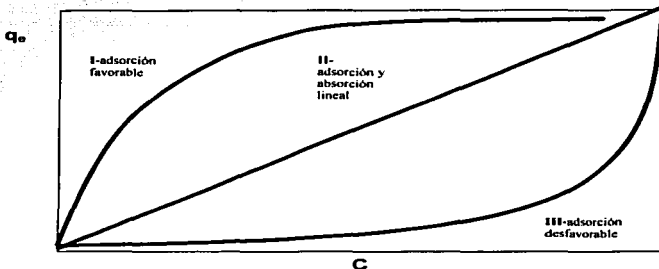
presión y composición del gas. La adsorción ahora es reconocida como un fenómeno significativo en la mayoría de los procesos naturales físicos, biológicos y químicos. La adsorción en sólidos, particularmente carbón activado, ha llegado a ser una operación ampliamente usada para la purificación de aguas de deshecho.

La forma preferida de describir la distribución del soluto en el adsorbente, es expresar la cantidad  $q_e$  como una función de  $C$  a una temperatura fija, donde la cantidad  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de sólido adsorbente y  $C$  la concentración de soluto remanente en solución al equilibrio. Esta expresión es llamada **isoterma de adsorción**. Las isotermas de adsorción fueron estudiadas principalmente en el siglo XIX y los comienzos del siglo XX. Durante años, miles de isotermas de adsorción han sido medidas.

La isoterma de adsorción es una expresión funcional de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato en un volumen de solución a temperatura constante.

Se pueden obtener varias relaciones de isotermas de adsorción. La relación más común entre  $q_e$  y  $C$  se obtiene para sistemas en los cuales la adsorción de la solución genera la deposición de una capa aparente y simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido ( **curvas I, II y III en fig. 1**). Las diferencias fenomenológicas entre absorción y adsorción son ilustradas gráficamente en la

**fig. 1.** para reacciones de cada tipo donde una sustancia se mueve de una fase líquida a una fase sólida.



**Figura 1.-Tipos de separación por sorción.**

La letra  $C$  en la abscisa representa la concentración de la sustancia que migra en la fase líquida en contacto con la fase sólida en una interfase líquido-sólido, el término  $q_e$  en la ordenada denota la cantidad de sustancia que se ha movido a través de la interfase.

Comúnmente la cantidad de material adsorbido por unidad de peso de adsorbente se incrementa con el aumento de la concentración pero no en proporción directa (curva I). Las curvas I y III en la adsorción, indican una dependencia no lineal de la cantidad concentrada en la superficie sólida sobre la cantidad remanente en la solución para patrones de separación favorables y

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

desfavorables respectivamente. La curva II representa un patrón de adsorción y absorción lineal, que ocurre en proporción directa a la concentración.

La adsorción positiva en un sistema sólido – líquido resulta en la remoción de solutos de la solución y su concentración en la superficie del sólido, de tal manera que la concentración del soluto remanente en solución con aquel en la superficie del sólido establecen un equilibrio dinámico.

En este punto del equilibrio, hay una distribución definida del soluto entre la fase líquida y sólida. La proporción de distribución es una medición de la posición de equilibrio en el proceso de adsorción. Éste puede ser una función de la concentración y naturaleza de los solutos que compiten, además de la naturaleza de la solución<sup>19</sup>.

#### **3.3.1 CAUSAS Y TIPOS DE ADSORCIÓN.**

La adsorción de un soluto en un sólido ocurre como resultado de una o dos propiedades características de un sistema dado de disolvente-sólido-soluto o una combinación de ellos. La fuerza que dirige la adsorción puede ser una consecuencia de carácter **hidrofóbico** del soluto relativo a un disolvente en particular, o una alta afinidad del soluto por el sólido.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es por mucho el factor más significativo que determina la intensidad de la primera de las fuerzas que

dirigen la adsorción. Una sustancia entre más compatible sea con el disolvente, es menos probable que se mueva hacia una interfase en particular para ser adsorbida.

La segunda fuerza que dirige la adsorción, resulta de una afinidad específica del soluto por el sólido. En este contexto, es deseable distinguir entre tres principales tipos de adsorción entre el soluto y el adsorbente:

- atracción eléctrica.
- atracción de Van der Waals.
- atracción química.

La adsorción del primer tipo cae dentro del intercambio iónico, y comúnmente se refiere de esta manera.

La adsorción del segundo tipo, ocurre como un resultado de las fuerzas de Van der Waals y es generalmente llamada **adsorción física o fisisorción**, un término que ha venido a representar casos en los que la molécula adsorbida está unida a un sitio específico en la superficie, pero es libre de presentar movimiento traslacional dentro de la interfase. La adsorción de este tipo a veces se refiere como una **adsorción ideal**. La adsorción física predomina a bajas temperaturas y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja, esto es, el adsorbato no es retenido tan fuerte al adsorbente como en la adsorción química.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

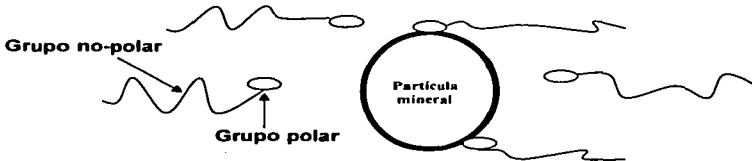
La adsorción del tercer tipo se presenta cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente. A este fenómeno se le llama **adsorción química, adsorción activada o quimisorción**. Las moléculas químicamente adsorbidas no se consideran con un movimiento libre en la superficie o dentro de ella. La interacción química entre el adsorbente y el adsorbato es favorecida por las altas temperaturas, ya que las reacciones químicas proceden más rápidamente a temperaturas elevadas que a bajas temperaturas. Una característica, es que exhibe altas energías de adsorción, porque el adsorbato forma enlaces fuertemente localizados en centros activos en el adsorbente.

La mayoría de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción, esto es, las diversas fuerzas que influyen los diferentes tipos de adsorción a veces interactúan para concentrar un soluto en particular en una interfase. De manera general, no es fácil distinguir entre adsorción física y química<sup>34</sup>.

#### **3.4 LOS COLECTORES**

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

Las moléculas de los colectores deben tener una parte no-polar y una parte polar, es decir, son moléculas **HETEROPOLARES**. La primera corresponde a una cadena hidrocarbonada que se orienta hacia el seno de la solución impartándole características hidrofóbicas al mineral (repelencia al agua) y además no reacciona con los dipolos del agua, debido a la presencia de fuerzas laterales de Van der Waals extremadamente débiles. La segunda es un radical inorgánico soluble en agua que tiene características químicas que permiten la adhesión a ciertos minerales (también llamado solidofílico) (**fig. 2**).



**Fig 2.- Acción del colector sobre el mineral.**

Los colectores iónicos se dividen en aniónicos y catiónicos según la carga del ion que es repelente al agua. Los colectores aniónicos son los más empleados en la mayoría de las operaciones actuales debido a su selectividad y fuerte enlace. Entre los colectores aniónicos destacan los **xantatos** de amplio uso en flotación de sulfuros.

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

**3.4.1 CLASIFICACIÓN DE LOS COLECTORES**

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

Básicamente los colectores se dividen en dos grupos<sup>12</sup>:

-Compuestos no ionizables, que son compuestos no polares prácticamente insolubles en agua.

Estos últimos colectores aumentan la repelencia al agua cubriendo la superficie del mineral con una capa delgada.

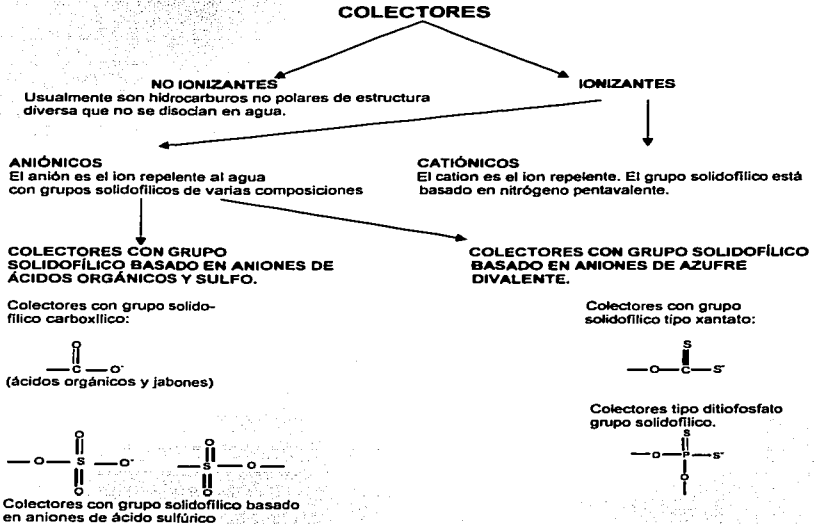
-Compuestos ionizables, los cuales se disocian totalmente en agua.

Cuando un colector se disocia, el ión causante directo de la repelencia del agua es llamado **ion activo** y el otro **ion inactivo**.

De acuerdo con lo anterior, los colectores son divididos en catiónicos y aniónicos, siendo los aniónicos los más usados debido a su selectividad y su fuerza de atracción al mineral, como los xantatos (**fig. 3**).

Los colectores aniónicos pueden ser subdivididos además en otros grupos de acuerdo con la composición del grupo solidofílico y con su estructura.

Usualmente el catión de ellos no interviene en la reacción reactivo-mineral. Se caracterizan por tener una fuerte atracción con la superficie del mineral.



**Fig 3.- Clasificación de los colectores de flotación.**

Los aniones de los colectores catiónicos son usualmente haluros o en algunas ocasiones un hidróxido y no toman parte en la reacción con los minerales.



### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

Los colectores catiónicos como regla general son débilmente atraídos y pueden ser fácilmente desorbidos mediante la reducción de su concentración en la pulpa (por ejemplo, mediante dilución). Estos colectores están constituidos por una cadena hidrocarbonada y un grupo solidofílico químicamente enlazado a ella, generalmente el catión está formado por un átomo de nitrógeno como en el caso del grupo amino. Estos colectores se emplean principalmente para la flotación de silicatos, aluminosilicatos y ciertos óxidos para los cuales los colectores aniónicos no son lo suficientemente efectivos.

Aún no se ha estudiado extensamente a los colectores catiónicos pero se presume que son buenos prospectos para una futura aplicación en la flotación de metales raros.

Los colectores más ampliamente usados son:

- a) etil, propil, butil y amilxantato, particularmente el etilxantato y el amilxantato de sodio o de potasio<sup>7</sup>.
- b) dietil y dicresil ditiofosfatos.
- c) ácido oleico, palmítico y sus respectivos jabones de sodio.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

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

#### **3.4.2 MECANISMO DE REACCIÓN COLECTOR-MINERAL.**

Los agentes de flotación provocan la adhesión de algunos minerales al aire debido a la formación de una capa de aceite de espesor no determinado. El proceso por el que se lleva a cabo es mediante la adsorción. En el caso de los colectores iónicos, la adsorción de una capa molecular puede ser resultado de un intercambio de iones.

Bajo estas condiciones, la reducción en la concentración del ion colector en la solución, corresponde estequiométricamente con el incremento en solución de la concentración de los iones superficiales del mineral. El intercambio de iones no ha sido establecido para muchos minerales como resultado de la reacción con colectores.

El colector puede ser adsorbido sobre el mineral mediante fuerzas físicas o químicas. La atracción por quimiadsorción sobre la superficie es el método preferido en la práctica a causa de que generalmente proporciona una gran selectividad en la separación de las especies minerales y la flotación puede ser lograda con una baja concentración de reactivo y menor costo.

La adsorción física involucra fuerzas del tipo de Van der Waals o enlaces de hidrógeno. Sin embargo, el mecanismo usual de adsorción es la atracción electrostática entre un colector iónico y un mineral de la carga opuesta. La selección del colector depende de la manera en que se una el colector con el mineral bajo estudio. En la **fig. 4** se muestra una sección de la superficie del mineral después de la atracción de moléculas del colector hacia ella, las cuales forman una capa orientada de moléculas reactantes.

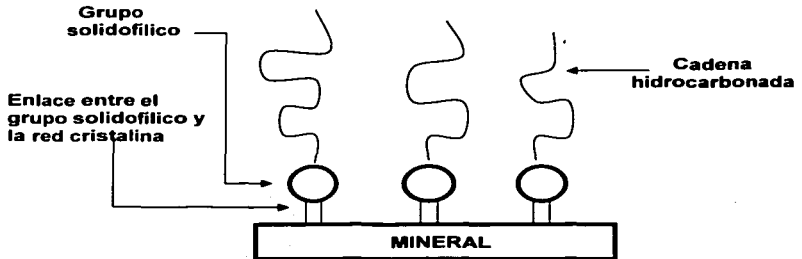


Figura 4.- Adsorción de una capa de colector aniónico sobre la superficie del mineral.

La cadena hidrocarbonada no polar se toma hacia la fase líquida y los grupos polares son atraídos directamente hacia la superficie del mineral.

Esta orientación del colector con los extremos del hidrocarburo hacia el medio acuoso ayuda a incrementar la repelencia al agua.

### CAPÍTULO 3: GENERALIDADES

La energía de enlace de un grupo solidifílico y un catión de metal pesado (plomo, níquel, cobre, hierro) es considerablemente alta. Ésta es la razón de la fuerza de atracción de los aniones con la superficie del mineral.

La flotación de minerales sulfurados con xantatos se reduce drásticamente en un medio fuertemente ácido, es decir pH 3-4, (el pH de flotación del ZnS es de 4-5 y para el PbS es de 9-10), ya que el xantato forma el ácido xántico con propiedades de colector más débil.

Para presentar un mecanismo detallado de la interacción mineral-colector-oxígeno (este último es necesario para favorecer el enlace entre el colector y el mineral), a menudo se considera que la superficie del mineral primero debe ser oxidada a una especie de metal oxisulfurado, posteriormente se lleva a cabo el intercambio de iones entre los colectores en solución y el mineral para formar un compuesto metal-colector. Sin embargo, este punto de vista no tiene importancia para los diferentes productos que pueden formarse en diferentes sistemas.

Según estudios realizados por Plaskin y Bessonov<sup>12</sup>, en solución neutra el requerimiento de oxígeno durante la flotación se incrementa en el siguiente orden:

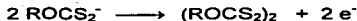
galena < pirita < calcopirita < arsenopirita.

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

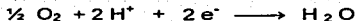


Esta reacción se lleva a cabo en la superficie mediante 2 mecanismos simultáneos<sup>40</sup>:

La reacción anódica:



y la reacción catódica:



Dado que la superficie del mineral cataliza la reacción, la aproximación electroquímica es igualmente aplicable a la quimisorción y en reacciones donde la superficie misma es un reactivo.

Conforme el potencial se incrementa hacia el ánodo, la velocidad de la reacción anódica se incrementa (oxidación de xantato en dixantógeno); si el potencial aumenta hacia el cátodo, entonces se revierte la reacción (reducción de

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

La reducción del oxígeno es la reacción catódica más importante en los procesos que involucran minerales sulfurados<sup>23</sup>.

En ciertos intervalos de potencial sobre diferentes superficies, los iones de xantato pueden ser específicamente quimiadsorbidos mediante un proceso de transferencia de carga. Se considera generalmente que el xantato quimiadsorbido será atraído a un átomo metálico en la superficie del sulfuro.

Sin embargo, los xantatos pueden formar un enlace bastante estable con el azufre, compuestos del tipo  $ROCS_2-S_2COR$ . Tales compuestos no son distinguidos fácilmente de los dixantógenos mediante el análisis espectroscópico y podrían formarse en la superficie de los sulfuros. La posible presencia de estos compuestos añade complicaciones a la interacción de los sulfuros con los colectores. La superficie de un mineral puede volverse hidrofóbica en potenciales donde hay una oxidación del colector en la superficie.

Debido a que la superficie de un mineral no es uniforme, en diferentes secciones de ellos se dan diferentes reacciones con el oxígeno. Los puntos sobre

la superficie del sulfuro donde la adsorción química se da más activamente, pueden pasar a través de todas las etapas de oxidación en un tiempo muy corto, mientras que las zonas menos activas probablemente se encuentren en una etapa de adsorción física del oxígeno.

Por lo anterior, la actividad superficial con relación al colector y la hidratación superficial varía y el efecto final se determinará por la acción del colector, el oxígeno y el agua.

De acuerdo con una hipótesis establecida por D. A. Shvedor<sup>12</sup>, los sulfuros forman con el oxígeno una serie de compuestos intermedios entre el sulfuro y el sulfato, los cuales son atraídos fuertemente a la superficie por el azufre y que además adsorben activamente al colector debido al mismo grupo.

De esta premisa se deriva que:

- 1) la oxidación ligera de una superficie mineral sulfurada, con formación de compuestos sulfuro-sulfatos, es básica para su flotación.
- 2) los átomos de azufre que no presentan oxidación no reaccionan con el colector y no pueden ser flotados.
- 3) un alto grado de oxidación en la superficie del sulfuro es acompañada por la formación completa de sulfatos que reaccionan rápidamente con xantatos.

La reacción entre los colectores y los minerales sulfurados es extremadamente importante. La reacción del oxígeno, que debe preceder a la unión del colector con la superficie, es de especial interés. Teóricamente se ha llegado a la conclusión de que el sulfuro no se une al colector sin la acción previa del oxígeno. El análisis termodinámico de la posibilidad de una reacción entre el sulfuro de un metal pesado y un etil xantato<sup>23</sup>, muestra que la reacción entre ambos no es posible sin el oxígeno, debido a su baja constante de equilibrio.

De acuerdo con descubrimientos más o menos recientes, se sostiene que la acción del oxígeno sobre minerales sulfurados está relacionada con las propiedades semiconductoras de la superficie de estos minerales. Los minerales sulfurados son semiconductores con conductividad tanto electrónica como de brecha (por la presencia de espacios electrónicos). Cuando los xantatos se encuentran en un ambiente oxidante, en presencia de iones metálicos como Fe (II) o Cu (II) u oxígeno, pierden electrones y pasan a dixantógeno<sup>27</sup>.

En resumen la acción del oxígeno puede citarse como sigue:

- a) una superficie nueva del mineral provoca una repelencia al agua; reduciendo el espesor de la capa de hidratación y facilitando tanto la oxidación de los átomos de azufre como la reacción entre éstos y el colector y de esta manera formar una capa superficial del ion xantógeno sobre el mineral.

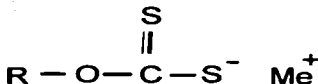


- b) cuando se adsorbe sobre la superficie del sulfuro, durante el proceso de ionización, se reduce la diferencia de potencial entre éste y el colector, durante el cual toma electrones de la zona libre.

### **3.5 LOS XANTATOS.**

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

De forma general, estos colectores se preparan haciendo reaccionar una base fuerte, un alcohol y disulfuro de carbono. Los xantatos son sales metálicas de los ácidos ditiocarbónicos, su estructura general es la siguiente:



**Me = metal**

**R = alquilo o arilo**

En forma estricta el término xantato se refiere a la parte aniónica de la sal, que está formada por el grupo funcional unido a una cadena alifática o aromática. La adición del prefijo correspondiente (e.g. pentil xantato de potasio) distingue los diversos compuestos homólogos.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

Los xantatos son sustancias cristalinas de olor característico. Cuando los xantatos se calientan se descomponen en:

- Disulfuro de carbono
- Mercaptanos
- Sulfuros
- Disulfuros orgánicos

Según su estructura, presentan una parte hidrofóbica y una hidrofílica, por lo que son solubles en agua, acetona, alcoholes, cetonas de bajo peso molecular y acetonitrilo e insolubles en hidrocarburos, éter y otros disolventes no polares.

Si se compara la estabilidad de los xantatos con diferente tamaño del sustituyente R, se encuentra que conforme éste aumenta, el xantato tiende a descomponerse más fácilmente<sup>6</sup>, pero aumenta su adsorción sobre la superficie mineral, trayendo como consecuencia un incremento en su poder colector y al mismo tiempo, su selectividad disminuye.

Si los xantatos se encuentran en medios ácidos producen disulfuro de carbono y el alcohol correspondiente, es decir, si el etil xantato de potasio se somete a un tratamiento en medio ácido, los productos de descomposición serán CS<sub>2</sub> y alcohol etílico<sup>7</sup>.

---

### ***CAPÍTULO 3: GENERALIDADES***

Existen diversas presentaciones comerciales de los xantatos, se pueden adquirir como polvo o pellet. La pureza del producto sólido varía del 60 al 90%.

Los residuos contaminantes proceden de las sustancias que no reaccionan durante la preparación del xantato, de su oxidación por el aire o dióxido de carbono y de su hidrólisis con la humedad del ambiente.

Cuando se almacenan durante periodos prolongados, los xantatos se oxidan y producen alguno o varios de los siguientes compuestos:

- Sulfuros
- Sulfatos
- Dixantógenos<sup>14</sup>.

Los xantatos más comúnmente empleados en la industria ya sea en forma de sal de sodio o de potasio son:

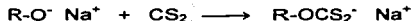
- Etilico
- Isopropilico
- Isobutilico
- Amilico
- Hexílico

**3.5.1 PREPARACIÓN Y PURIFICACIÓN.**

El método general de síntesis de xantatos consiste de dos pasos. En el primero se produce un alcoholato a partir del alcohol correspondiente en presencia de sosa, potasa o sodio metálico.

En el segundo, la adición de CS<sub>2</sub> al alcoholato previamente sintetizado, provoca la formación del xantato<sup>13</sup>.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



El método de purificación consiste en una doble recrystalización por par de disolventes, utilizando acetona y éter isopropílico<sup>32</sup>.

**3.5.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES.**

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

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

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

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

A partir de una comparación entre la longitud de cadena del anión de varios xantatos con su fuerza de colección, se llegó a la conclusión de que un incremento de 1 a 2 átomos de carbono en la longitud de la cadena del grupo no polar del xantato, produce un incremento perceptible en la fuerza de colección.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

Un incremento en la cantidad usada de colector de bajo peso molecular en la flotación, dará los mismos resultados que si se consumiera poco colector del tipo xantato con cadenas hidrocarbonadas no polares más largas<sup>24</sup>.

Una ventaja importante de los colectores tipo xantato con cadenas hidrocarbonadas cortas es que son más selectivos que los xantatos de altos pesos moleculares<sup>24</sup>. Los xantatos cuya parte hidrocarbonada posee un doble enlace, son inferiores en su acción colector a aquellos con cadena saturada.

Una característica importante de los colectores es la falta de propiedades espumantes, por ello su efecto colector puede ser controlado a través de un amplio intervalo de concentraciones sin bloquear el proceso de flotación.

Los xantatos basados en un alcohol alifático-aromático, tienen baja actividad como colectores.

#### **3.5.3 USOS.**

Alrededor de 1900, los xantatos se utilizaban con fines médicos y en el proceso de vulcanización del caucho. Además, se comenzaron a emplear en la agricultura, debido a una propiedad fungicida muy eficiente<sup>5</sup>. Una nueva aplicación de los xantatos en la agricultura fue desarrollada cuando en 1971, se descubrió que el CS<sub>2</sub> es un inhibidor potente de la nitrificación<sup>2, 27</sup>, de esta manera, es

posible reducir la contaminación por nitrato en las aguas de salida como consecuencia de la nitrificación autotrófica en regiones de agricultura intensa.

En 1925 Keller descubrió que los xantatos tienen propiedades de agentes colectores en los procesos de flotación<sup>28</sup>, desde entonces, ésta ha sido la principal aplicación a escala industrial. Aunque han sido muy utilizados en flotación de minerales los colectores presentan ciertas desventajas durante el proceso de separación, por ejemplo, iones inorgánicos como los  $\text{OH}^-$  pueden atraer el xantato de los minerales en condiciones donde la concentración es alta. Los xantatos generalmente son empleados en pulpas débilmente alcalinas (pH 9-10). La disminución del pH acelera la descomposición del xantato y es aún mayor cuando éste es menor de 5. La estabilidad en este medio depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Son los colectores más ampliamente usados en la flotación de minerales sulfurados y metales preciosos. No tienen acción colectora sobre óxidos, silicatos, aluminosilicatos y sales de tierras alcalinas.

Los xantatos de sodio y potasio son empleados prácticamente igual en flotación, sin embargo, el xantato de potasio tiene más ventajas porque es más estable cuando se almacena, ya que se descompone más lentamente, mientras que el xantato de sodio tiene mucha agua de cristalización, en la cual se disuelve fácilmente al elevarse la temperatura.

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

El xantato se descompone rápidamente a temperaturas por arriba de los 10 °C y la velocidad de descomposición se incrementa más de 30 veces cuando la temperatura se eleva de 10 a 40 °C; por lo que a mayor temperatura mayor descomposición del xantato.

En décadas pasadas se descubrió que los xantatos también son útiles para otras aplicaciones, una de ellas en forma de xantato de celulosa, que es un intermediario en el proceso de fabricación del rayón<sup>17</sup>.

En 1984 se encontró que el compuesto triciclodecán-9-il-xantogenato (D609) presenta propiedades anticancerígenas y antivirales<sup>29</sup>.

### **3.5.4 TÉCNICAS DE ANÁLISIS.**

En la literatura se encuentran reportadas las siguientes técnicas para la determinación de xantatos:



- Titulación.
- Cromatografía en capa fina.
- Espectrofotometría de UV-Visible.
- Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC)
- Electroquímica.
- Espectrometría de masas.
- Electroforesis capilar.

La espectrofotometría de UV-Visible es un método muy simple y sensible para cuantificar xantatos. El límite de detección es de 0.16 ppm<sup>13</sup>.

Los máximos de absorción del ion xantato se encuentran en 226 nm y 301.5 nm, siendo este último el más sensible. La desventaja de este método, es que no se puede aplicar a matrices complejas, debido a las múltiples interferencias presentes que ocasionan el traslape de señales.

### **3.5.5 TOXICIDAD.**

En general, los xantatos son tóxicos para los peces y otros tipos de vida acuática, debido a que pueden formar complejos con metales pesados como cadmio, plomo y cromo. Estos complejos penetran a través de las branquias de los peces y facilitan el movimiento de metales a través de las membranas biológicas, aumentando su biodisponibilidad<sup>3</sup>.

Los efectos que provocan los xantatos de potasio por intoxicación crónica en peces son alteraciones en hígado, riñón, estómago y sistema nervioso central, debido a que ocurren reacciones de óxido-reducción<sup>6</sup>.

Los xantatos también afectan a las plantas acuáticas disminuyendo la cantidad de hojas y la longitud de la raíz. Además, causan una considerable reducción en el contenido de clorofila de las algas del plancton, por lo que se ve alterado el proceso de fotosíntesis, disminuyendo la concentración de oxígeno en el agua y las poblaciones de fitoplancton.

Por otro lado, se debe considerar la toxicidad de los productos de descomposición de los xantatos.

En la atmósfera el  $CS_2$  reacciona fotoquímicamente con el oxígeno atómico o molecular produciendo radicales hidroxilo que tienen un tiempo de vida media de entre 6 y 8 días. Este tipo de radicales desencadenan una serie de reacciones que dan por resultado contaminantes ambientales. Además, dependiendo del xantato utilizado se regenerará el alcohol correspondiente, provocando diferentes efectos en los seres vivos.

### **3.6 POTENCIAL ELECTROQUÍMICO O POTENCIAL ZETA.**

Una consecuencia del encuentro entre dos fases, es una región interfacial. Entre la frontera de las dos fases, 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 las fases<sup>15</sup>. En cualquier interfase, siempre existe una distribución desigual de cargas eléctricas y trae como resultado que un lado de la interfase adquiera una carga neta positiva y el otro lado adquiera una 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.

De esta manera, se define el **potencial electrocinético o potencial zeta**, ( $\zeta$ ) como la caída de potencial a través de la parte móvil de la doble capa eléctrica, que es responsable de los fenómenos electrocinéticos. Este parámetro es un potencial determinado experimentalmente y medido en la doble capa eléctrica que existe en el límite entre dos fases<sup>15</sup>. El potencial  $\zeta$  no es el potencial de la superficie, sino es el potencial a cierta distancia de la superficie. Por esta

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

razón su significado cualitativo es a menudo de mayor relevancia que su valor cuantitativo.

Con frecuencia se supone que el líquido adherido a la pared sólida y el líquido móvil están separados por un plano de cizallamiento o plano de Stern que se localiza muy cerca de la superficie y aquí es donde se calcula el potencial.

Comparando el potencial electrocinético y el termodinámico, además de considerar una distribución de todos los iones, resulta que el potencial electrocinético es siempre menor que el potencial termodinámico y el primero es parte del último.

Cuando se tienen dos fases en contacto y una de las dos fases se mueve con respecto a la otra 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.

El estudio de los fenómenos electrocinéticos en la interfase sólido-líquido por medidas de potencial zeta muestra la existencia de carga superficial en los minerales inmersos en solución acuosa. Esta carga superficial controla la estabilidad o dispersión de partículas finas, la naturaleza y cantidad de especies adsorbidas a través de fuerzas electrostáticas y la selección del colector a usarse para la separación de los minerales por flotación.

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 dado por 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.

La teoría de Gouy (1910-1917) y 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 gradualmente disminuyendo más con la distancia.

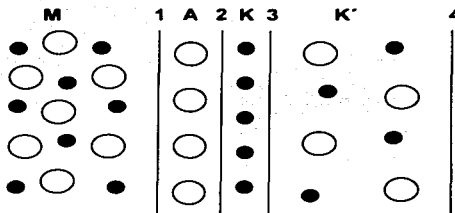
Este modelo es útil para las superficies planas con baja densidad de carga o distancias no cercanas a la superficie, desprecia los diámetros iónicos de las cargas en solución y trata a éstas como cargas puntuales sin volumen.

Stern dividió el lado de la solución de la doble capa en dos partes (**fig. 5**):

- 1) una capa de iones contrarios enlazados fuertemente, adsorbidos sobre sitios muy cerca de la superficie cargada mediante un

mecanismo que corresponde al tipo de adsorción de Langmuir para corregir el efecto fundamental del modelo Gouy- Chapman.

- 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 la superficie.



donde:

○ anión

● catión

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 5.- Estructura de la doble capa eléctrica.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

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 de manera difusa en el líquido y en contacto con la partícula.

Esta capa difusa contiene un exceso de iones contrarios, opuestos en signos a la carga fija y generalmente un déficit de iones 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.

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. 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. 5).

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

Si suponemos que principalmente pasan ciertos 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

### CAPÍTULO 3: GENERALIDADES

establecido entre la solución y la fase sólida, los aniones minerales predominarán a la derecha de la línea **1**, que representa el límite entre la capa alterada y no alterada de la red del mineral, esta capa estará cargada negativamente. Los anti-iones de la capa **K** son llamados de enlace y los de la capa **K'** anti-iones libres. La diferencia de potencial sólo puede ocurrir y ser detectada cuando el mineral y sus propias capas **A** y **K** se muevan en el líquido.

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. Cuando en este plano de cizallamiento existe un movimiento relativo entre las dos fases se presenta un número de fenómenos electrocinéticos. El movimiento relativo del fluido causa el transporte de iones contrarios en la capa difusa, la cuál da lugar a los varios tipos de fenómenos electrocinéticos.

Por ejemplo, la electroforesis<sup>15</sup> es uno de los fenómenos electrocinéticos que pueden presentar migración de partículas dispersas con respecto a la fase continua que las rodea, estas partículas pueden ser sólidos, gotas o burbujas, si la suspensión se coloca en un campo eléctrico, las partículas se moverán.

La diferencia entre los dos potenciales es que surgen de diferentes lugares del sistema, mientras que el potencial termodinámico surge sobre la interfase mineral-líquido (2), el potencial electrocinético surge del plano deslizante (3).



El cambio de potencial en la doble capa eléctrica, así como, la reducción que experimenta conforme aumenta la distancia a la superficie del cristal se muestra en la fig. 6

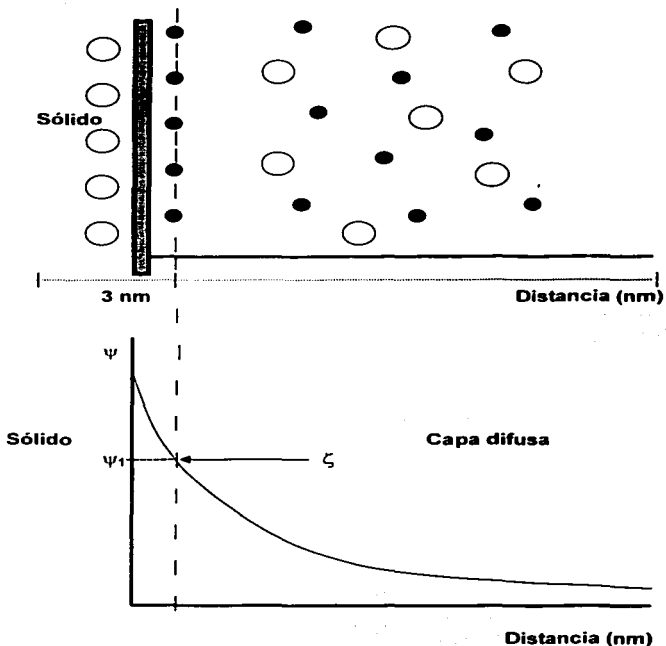


Fig.6.- Representación esquemática de la doble capa y potencial zeta de los iones determinantes.

**3.6.1 EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE IONES Y MOLÉCULAS SOBRE EL POTENCIAL ZETA.**

Los fenómenos que dependen sustancialmente de la magnitud del potencial zeta se pueden controlar en parte modificando la naturaleza de la doble capa electroquímica ya que el potencial zeta cambia con la adsorción de especies iónicas en la interfase.

Controlando los procesos de adsorción se puede variar el potencial zeta, ya sea cambiando la actividad de los iones determinantes de potencial o identificando las condiciones a la que los iones inorgánicos y orgánicos pueden adsorberse específicamente en la interfase, así, el espesor de la doble capa se puede reducir mediante la adición de cualquier electrolito al sistema y puede conducir al **punto de carga cero (PZC)**. 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.

La magnitud del potencial zeta depende en gran medida de la concentración del electrolito en la solución, esto no afecta el potencial termodinámico. La magnitud del potencial zeta es generalmente varias decenas de milivolts.

De acuerdo al efecto que produce la adsorción sobre las características eléctricas de la doble capa electroquímica, los tipos de iones se pueden clasificar 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.

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

Ejemplos:

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

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

Algunos otros iones también alteran la capa 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 cambiando el signo. Es muy aplicado en los fenómenos de floculación y activación. Estos iones se adsorben específicamente en la capa de Stern mediante fuerzas de enlace adicionales a la atracción electrostática simple.

### **3.6.2 IMPORTANCIA Y APLICACIONES DEL POTENCIAL ZETA.**

El potencial electrocinético o potencial zeta controla la estabilidad de sistemas coloidales y la naturaleza y magnitud de los procesos de adsorción de especies iónicas.

Existen muchas situaciones prácticas donde la floculación (agregación de coloides) es un proceso de considerable importancia, en estos casos con frecuencia se desea maximizar o minimizar la floculación, por lo que el concepto de potencial zeta constituye un parámetro práctico y valioso.

### **CAPÍTULO 3: GENERALIDADES**

Si dos sistemas de potencial zeta se comparan, el que tiene mayor potencial zeta será más estable que el de menor potencial zeta con respecto a la floculación.

Un ejemplo importante del control de la floculación mediante el potencial zeta es el tratamiento de agua residual y de las aguas negras. Las pinturas, las tintas de impresión, lodos de perforación y suelo, son ejemplos adicionales de sistemas controlados mediante el potencial zeta.

El potencial zeta también tiene importancia práctica en otras aplicaciones que dependen de la movilidad o diferencias de movilidad en las fases de un sistema como en el caso de la electroforesis y la electrodeposición.

Otras áreas de interés tecnológico controladas por la magnitud del potencial zeta incluyen: el secado de partículas finas, moldeo en el procesamiento de cerámicos, recuperación de petróleo, filtración de sólidos, transporte de especies iónicas en suelos, rocas y acuíferos.

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

### ***CAPÍTULO 3: GENERALIDADES***

---

flotación y producción de látex. Dependiendo de la aplicación, el potencial zeta puede ser minimizado o maximizado según convenga.

**4. PARTE EXPERIMENTAL.**

Se realizaron los siguientes estudios para la determinación de la cantidad de xantato adsorbido en los distintos minerales:

- 1) Purificación de xantatos.
- 2) Determinación de la pureza de los xantatos (valoraciones con  $I_2$ ).
- 3) Molienda y granulometría de los minerales pirita, sílice y magnetita.
- 4) Estudio polarográfico y espectrofotométrico para la detección de interferencias en el análisis de xantatos.
- 5) Análisis de xantatos por espectrofotometría de UV-Visible.
- 6) Determinación de la cantidad de xantato adsorbido en los minerales por espectrofotometría de UV-Visible.
- 7) Determinación del potencial electrocinético de los minerales en ausencia y en presencia de xantatos.

**4.1 PURIFICACIÓN DE XANTATOS.**

**Reactivos:**

- Acetona marca J. T. Baker, grado reactivo analítico.
- Hexano marca J. T. Baker
- Éter isopropílico marca Merck.
- Etil, isopropil y amil xantato de sodio, reactivo industrial Alkemin.

**Procedimiento experimental.**

Es bien sabido que los xantatos se descomponen fácilmente con el calor y a través del tiempo. Lo anterior tiene una influencia directa en la pureza de los xantatos usados como materia prima, por lo que se necesitó llevar a cabo una purificación previa.

El método de purificación consistió en una doble recristalización por par de disolventes utilizando acetona y hexano<sup>32</sup>. Se pesaron de 12 a 15 gramos de la sal de sodio del xantato (etil, isopropil o amil), se calentaron 50 mL de acetona en baño María y se agregó la sal del xantato, se disolvió el sólido y se agitó.

Una vez disuelto, se filtró la solución en caliente sobre papel filtro, con un embudo de tallo corto. A la solución se le agregaron de 30 a 50 mL de hexano, formándose un precipitado color amarillo. Posteriormente se separó por filtración al vacío con un embudo Buchner. Posteriormente el sólido se lavó con 10 ml de hexano.

Una vez purificados, los xantatos se almacenaron en el refrigerador para evitar una descomposición posterior. De esta manera se dispuso de los xantatos ya purificados y listos para la determinación de su pureza, así como para el trazo de las curvas de calibración en UV-Visible.



**4.2 DETERMINACIÓN DE LA PUREZA DE LOS XANTATOS.**

**Reactivos.**

- I<sub>2</sub>, purificado por sublimación.
- KI marca Aldrich, reactivo ACS.
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O marca Merck, para análisis.
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro marca Mallinckrodt, reactivo analítico.
- Etil, isopropil, amil xantato de sodio, reactivo industrial Alkemin purificado.

**Equipos.**

- Electrodo combinado.
- Electrodo de vidrio.
- Potenciómetro marca COLE-PALMER modelo 05669-20.

**Procedimiento experimental.**

La determinación de la pureza de los xantatos se realizó por valoración potenciométrica con I<sub>2</sub>. Este último fue normalizado con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O.

**- Normalización de I<sub>2</sub> con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O<sup>31, 32</sup>.**

Para la preparación de 250 mL de solución de I<sub>2</sub> de concentración 10<sup>-1</sup> M. Se pesaron 10 gramos de KI y se disolvieron en 50 mL de agua destilada para luego adicionarlos a un matraz aforado de 250 mL. Después se pesaron 3.25 gramos de

#### CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

$I_2$  y se agregaron a la solución anterior, se agitó hasta lograr una disolución completa y después se aforó con agua destilada a 250 mL.

Para la preparación de la solución de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  de concentración  $10^{-1}$  M, se hirieron 200 mL de agua destilada, con el fin de eliminar el  $CO_2$  disuelto. Se pesaron 6.25 gramos de la sal y se disolvieron en 40 mL de agua hervida para luego adicionarlos a un matraz de 250 mL y aforar con agua destilada. Para evitar la formación de bacterias se adicionó 0.01 gramos de carbonato de sodio anhidro y se almacenó en la oscuridad.

Una vez que se tuvieron las soluciones se procedió a la normalización del  $I_2$  con la solución de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Con una pipeta volumétrica, se tomaron 10 mL de la solución de  $I_2$  y se adicionaron a un vaso de precipitados de 100 mL, luego se adicionaron 10 mL de agua destilada y se introdujo el electrodo combinado en la solución para medir los cambios de potencial (mV) durante la normalización.

Con una bureta de 25 mL que contenía solución de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$   $10^{-1}$  M, se agregaron volúmenes de 0.5 en 0.5 mL y entre cada adición se anotó el valor de potencial que registraba el potenciómetro para el trazo de las curvas de valoración de E (mV) vs Vol. (mL).

**- Preparación de las soluciones de xantato.**

Se prepararon 10 mL de solución de xantato de concentración  $10^{-1}$  M pesando para cada caso:

Etil xantato = 0.144 gramos.

Isopropil xantato = 0.158 gramos.

Amil xantato = 0.186 gramos.

Las cantidades pesadas se adicionaron a un matraz aforado de 10 mL y después se aforó a 10 mL con agua destilada.

**- Determinación potenciométrica de la pureza de los xantatos.**

La solución de xantato se adicionó a un vaso de precipitados de 100 mL y se adicionaron 10 mL de agua destilada. Se introdujo el electrodo de vidrio en la solución y se comenzó la valoración con  $I_2$  adicionando volúmenes de 0.5 en 0.5 mL anotando entre cada adición el potencial que registraba el potenciómetro para el trazo de las curvas de E (mV) vs Vol. (mL). Con los volúmenes gastados de  $I_2$  al punto de equivalencia se determinó la pureza de los xantatos.

**4.3 MOLIENDA Y GRANULOMETRÍA DE LOS MINERALES.**

**Reactivos.**

-Minerales: magnetita, piritita y silice.

**Procedimiento experimental.**

Para realizar los experimentos bajo las mismas condiciones de trabajo, fue necesario realizar una molienda y una separación granulométrica. Esta última permitió clasificar las partículas obtenidas en los diferentes tamaños (**tabla 1**).

Así tenemos los siguientes tamaños de partícula para los tres minerales:

# de malla	Tamaño en mm.
+200	0.074
+250	0.063
+325	0.044
PAN	0.037

**Tabla 1 .- Tamaños obtenidos por molienda y granulometría.**

Para las pruebas, se seleccionó la malla # 325 que corresponde a un tamaño de 0.044 mm, más conveniente para los estudios de adsorción, porque presenta una mayor área superficial.

**4.4 ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO Y POLAROGRÁFICO PARA LA DETECCIÓN DE INTERFERENCIAS EN EL ANÁLISIS DE LOS XANTATOS.**

**- Estudio espectrofotométrico**

**Reactivos.**

- Minerales: pirita, sílice y magnetita.
- Etil xantato de sodio, reactivo industrial Alkemin purificado.

**Equipos.**

- Espectrofotómetro de UV-Visible CINTRA 5 GBC Scientific Instrument.
- Agitador rotacional, COLE-PALMER rota test+ping-pong shaker 51500.

**Procedimiento experimental.**

Debido a que los minerales pueden liberar cationes a la solución que pueden interferir en el análisis del xantato, el mineral de magnetita, que presentó una coloración verde y cierta turbidez cuando se puso en contacto con la solución de xantato, se le realizó un lavado con agua destilada y posteriormente se filtró la solución y de esta manera se realizaron las siguientes pruebas con el fin de descartar la presencia de cationes en solución:

#### CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL

- El filtrado se puso en contacto con solución de xantato  $10^{-2}$ M.
- El mineral lavado se puso en contacto con solución de xantato  $10^{-2}$ M.

La espectrofotometría de UV-Visible es una de las diversas técnicas que existen para la determinación de xantatos en solución. Es una herramienta útil ya que la especie xantato presenta dos máximos de absorción siendo el más estable a  $\lambda_{\max}$ . 301.5 nm. De esta manera se trazaron los espectros de UV-Visible correspondientes de:

- La solución de lavado del mineral.
- La solución de la mezcla mineral lavado – solución de xantato.
- La solución de la mezcla solución de lavado – solución de xantato.

Se colocó 1 gramo de mineral en contacto con 50 mL de agua destilada en agitación orbital a 320 rpm a diferentes tiempos 10, 20, 30 min. y después se filtró a través de un embudo de vidrio de tallo corto con papel filtro Whatman #1 y se realizaron varios lavados del mineral con agua destilada. Se trazó el espectro de UV-Visible del filtrado obtenido.

Del filtrado anterior se tomó un volumen de 15 mL, se pusieron en contacto con 15 mL de solución de xantato  $10^{-2}$  M, obteniendo una concentración final de  $5 \times 10^{-3}$  M. La mezcla se colocó en agitación orbital a 320 rpm a diferentes tiempos 10., 20

y 30 min. Para poder hacer las lecturas en UV-Visible, se realizó una dilución de 1:500 y se trazó el espectro correspondiente.

El mineral fue previamente lavado con agua destilada también se puso en contacto con 20 mL de solución de etil xantato de concentración  $10^{-2}$  M, se mantuvo en agitación orbital a 320 rpm durante 10, 20, y 30 min., se realizó una dilución para obtener una concentración de  $10^{-5}$  M y trazar el espectro en UV-Visible.

A todas estas soluciones se les aplicó un barrido en UV-Visible en el intervalo de 180 a 1100 nm, además de la medición a 301.5 nm donde la especie xantato presenta su máximo de absorción, para detectar posibles interferencias debidas a la interacción del mineral con agua y con solución de xantato.

***- Estudio polarográfico***

**Reactivos.**

- Minerales: pirita, sílice y magnetita.
- Etil xantato de sodio, reactivo industrial Alkemin purificado.
- $\text{NaNO}_3$  marca Mallinckrodt, reactivo analítico.

**Equipos.**

- Polarógrafo, EG y G Princeton Applied Research modelo 264-A polarographic analyzer / stripping voltammeter.
- Graficador, EG y G Princeton Applied Research modelo RE 0150.
- Electrodo de gota de Hg, EG y G Parc modelo 303-A SMDE.
- Agitador rotacional, COLE-PALMER rota test+ping-pong shaker 51500.

**Procedimiento experimental.**

El estudio polarográfico consistió en realizar una polarografía diferencial de pulsos a las soluciones del estudio anterior con el fin de descartar la presencia de algún catión que hubiera sido liberado por los minerales al estar en contacto con las distintas soluciones y que presentara alguna interferencia con la especie xantato al momento de hacer la determinación por UV-Visible.

Las condiciones del equipo fueron las siguientes.

Potencial inicial = +0.15 volts.

Potencial final = -1.20 volts.

Tiempo de purga = 8 min.

Tiempo de goteo = 1 seg.

Altura de pulso= 50 mV.

Polarografía = diferencial de pulso.

Velocidad de barrido = 10 mV / seg.



## **CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL**

Los estudios polarográficos se realizaron con  $\text{NaNO}_3$  0.1M como electrolito soporte.

Se colocaron 10 mL de electrolito soporte en la celda electroquímica, se purgó con  $\text{N}_2$  durante 8 min. para eliminar el  $\text{O}_2$  disuelto y evitar que su señal interfiriera con el estudio. Una vez transcurridos los 8 min. se realizó un barrido de potencial a la solución de  $\text{NaNO}_3$ , luego se tomó una alícuota de los filtrados y se adicionó a la celda para realizar el barrido de potencial. Se agregaron alícuotas de  $25 \mu\text{L}$  hasta completar un volumen total de  $75 \mu\text{L}$ .

De esta manera se obtuvo el polarograma correspondiente a cada filtrado, donde se indica el volumen que fue adicionado en cada señal.

### **4.5 ANÁLISIS DE XANTATOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE UV-Visible.**

#### **Reactivos.**

- Minerales: pirita, sílice y magnetita.
- Etil, isopropil, amil xantato de sodio, reactivo industrial Alkemin.

#### **Equipos.**

- Espectrofotómetro de UV-Visible CINTRA 5 GBC Scientific Instrument.
- Agitador rotacional, COLE-PALMER rota test+ping-pong shaker 51500.

**Procedimiento experimental.**

La espectrofotometría de UV-Visible es una de las diversas técnicas que existen para la determinación de xantatos en solución; es una herramienta útil ya que la especie xantato presenta dos máximos de absorción donde el más estable es a  $\lambda_{\max}$ , 301.5nm.

Primeramente se trazaron las curvas de calibración correspondientes a cada sal de xantato (etil, isopropil, amil), para esto se prepararon 9 soluciones de diferente concentración en un rango de  $3 \times 10^{-5}$  M a  $9 \times 10^{-7}$  M (tabla 2).

Así tenemos:

Concentración (M)	Etil xantato ppm (mg / L)	Isopropil xantato ppm (mg / L)	Amil xantato ppm (mg / L)
$3 \times 10^{-7}$	0.0432	0.0474	0.0609
$6 \times 10^{-7}$	0.0864	0.0948	0.1218
$9 \times 10^{-7}$	0.1296	0.1422	0.1827
$3 \times 10^{-6}$	0.432	0.474	0.609
$6 \times 10^{-6}$	0.864	0.948	1.218
$9 \times 10^{-6}$	1.296	1.422	1.827
$3 \times 10^{-5}$	4.32	4.74	6.09
$6 \times 10^{-5}$	8.64	9.48	12.18
$9 \times 10^{-5}$	12.96	14.22	18.27

Tabla 2.- Intervalo de concentraciones para el trazo de las curvas de calibración por espectrofotometría de UV-Visible de los xantatos.

**- Preparación de soluciones.**

Las soluciones fueron preparadas con agua destilada. Se pesó la cantidad correspondiente a cada sal de xantato para preparar 10 mL de solución stock de concentración  $10^{-2}$  M en matraces aforados del mismo volumen. De esta solución se tomaron alícuotas de 30, 60 y  $90 \mu\text{L}$  y se aforaron a un volumen de 10 mL para obtener concentraciones del orden de  $10^{-5}$  M.

De las soluciones de concentración  $10^{-5}$  M, se tomó 1 mL y se aforo a un volumen de 10 mL, para preparar las soluciones cuyas concentraciones correspondían al rango de  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$  M. Todas las soluciones se llevaron al aforo con agua destilada y se agitaron para homogenizar.

Para el trazo de las curvas de calibración a 301.5 nm, se vertió del matraz aforado de 10 mL la solución de xantato en la celda de cuarzo, previa agitación, y se introdujo en el equipo para realizar la lectura.

De esta manera con los datos de absorbancia y concentración se trazaron las curvas de calibración correspondientes de absorbancia (abs) vs concentración (M).

**4.6 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE XANTATO ADSORBIDO EN LOS MINERALES POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE UV-Visible.**

**Reactivos.**

- Minerales: pirita, sílice y magnetita.
- Etil, isopropil y amil xantato de sodio, reactivo industrial Alkemin.
- Membranas de  $0.45 \mu\text{m}$  de tamaño de poro.

**Equipos.**

- Espectrofotómetro UV-Visible CINTRA 5 GBC Scientific Instrument.

**Procedimiento experimental.**

Una vez trazadas las curvas de calibración, se trabajó dentro del intervalo de concentraciones para la determinación de la adsorción de xantato sobre los minerales.

Se pesó 1 g de mineral previamente molido de malla 325, se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se adicionaron 20 mL de solución de xantato  $10^{-5}$  M.

Como el estudio se realizó a distintos tiempos, esto es, 10, 20 y 30 min., se prepararon 3 matraces bajo las mismas condiciones. Para llevar un control y

#### **CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL**

observar el efecto de la agitación sobre la concentración de xantato al inicio y al final, se colocó un matraz que contenía 20 mL de solución de xantato  $10^{-5}$  M que sirvió como blanco, pero éste no contenía mineral, para este matraz se realizaron lecturas al  $t = 0$  min. y al  $t = 30$  min. de este matraz.

Los matraces se colocaron en agitación orbital a 320 rpm durante los tiempos antes mencionados. Una vez transcurrido el tiempo se retiraron uno a uno y se filtró la solución en un embudo de vidrio de tallo corto con papel filtro Whatman #1.

A los filtrados del mineral de magnetita, se les aplicó una segunda separación, en este caso una microfiltración con membranas de  $0.45 \mu\text{m}$  de tamaño de poro, con el fin de eliminar las partículas coloidales que habían quedado suspendidas en la solución y que no permitían una buena lectura en UV-Visible debido principalmente a la dispersión de la luz. De esta manera la solución se colocó en la celda de cuarzo para la lectura a 301.5 nm.

A partir de las lecturas de absorbancia y de las curvas de calibración, se determinó el porcentaje de adsorción de cada colector en cada uno de los minerales.

**4.7 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROKINÉTICO DE LOS MINERALES EN AUSENCIA Y EN PRESENCIA DE XANTATOS.**

Los cambios en el potencial electrocinético de las partículas proporcionan información acerca de las modificaciones a nivel superficial, como las provocadas por la adsorción.

**Reactivos.**

- HCl marca J. T. Baker 38%, reactivo ACS.
- NaOH marca Mallinckrodt, reactivo analítico.
- Minerales: pirita, sílice y magnetita.
- Etil, isopropil y amil xantato de sodio. Reactivo industrial Alkemin purificado.

**Equipos.**

- Potenciómetro, METROHM 620 pH-meter.
- Zetámetro Modelo 3.0+ marca ZETA-METER.

**Procedimiento experimental.**

Para la determinación del potencial electrocinético se pesaron 0.5 gramos de mineral (magnetita, pirita, sílice) y se agregaron a un matraz Erlenmeyer que contenía 500 mL de agua destilada.

#### **CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL**

Cuando se trabajó en presencia de los xantatos, el mineral se adicionó a 500 mL de solución de xantato de concentración  $10^{-5}$  M.

Para el caso de la magnetita se utilizó un agitador orbital a 500 rpm para llevar a cabo las mediciones de potencial electrocinético, ya que las propiedades del mineral no permitieron el uso de un agitador magnético.

La mezcla de mineral / solución se mantuvo en agitación durante 10 min, después se dividió en volúmenes de 50 mL en 10 vasos de precipitados de 100 mL.

Los vasos de precipitados se colocaron en agitación y se ajustó el pH para abarcar el intervalo que de 3 a 12 y posteriormente se midió el potencial. Los ajustes de pH se realizaron con HCl 0.1N y NaOH 0.1N.

Para cada suspensión se realizaron 6 mediciones en cada valor de pH, el equipo calcula el promedio y la desviación estándar, entonces se graficó el valor del potencial zeta (mV) en función del pH. Las medidas se realizaron imponiendo una diferencia de potencial de 100 V.

**5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

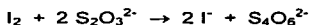
**5.1 PURIFICACIÓN DE XANTATOS.**

Los xantatos de sodio una vez purificados presentan una coloración amarilla menos intensa en comparación con aquellos que no están purificados, esta coloración se incrementa con la disminución del tamaño en la cadena hidrocarbonada, mientras que el olor se incrementa con el aumento de la misma.

Debido a que nuestro interés es obtener xantato de alta pureza, y no forzosamente un alto rendimiento, en la purificación no se determinaron los rendimientos.

**5.2 DETERMINACIÓN DE LA PUREZA DE XANTATOS.**

La reacción que se lleva a cabo entre el tiosulfato y el yodo es la siguiente:



Para la normalización del  $I_2$  se gastó un volumen de 10 mL de tiosulfato  $10^{-1}M$ , dando como resultado, una concentración de 0.05 M para el  $I_2$ .

En la normalización del  $I_2$ , la solución se decoloró hasta quedar totalmente transparente conforme se adicionó la solución de tiosulfato.



## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

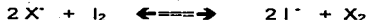
En las valoraciones de la sal de xantato de distinta cadena hidrocarbonada con  $I_2$  0.05 M se obtuvieron los siguientes volúmenes al punto de equivalencia (tabla 3):

Colector	Vol. $I_2$ (mL)	E (mV)	Conc. (M)	Pureza (%)
Etil	9	282	0.09	90
Isopropil	7.5	288	0.075	75
Anil	9	466	0.09	90

Tabla 3.- Pureza de xantatos.

Durante la valoración de la sal de xantato, se observó un precipitado color blanco que luego llegando al punto de equivalencia cambió a un color amarillo mostaza. Los volúmenes de los puntos de equivalencia de las valoraciones, se determinaron mediante el método de la primera derivada.

Para el cálculo de la concentración y la pureza, se partió de la relación  $C_1V_1 = C_2V_2$  y de la relación estequiométrica de la reacción entre  $I_2$  y la sal de xantato que es de 1:2.



**5.3 ESTUDIO ESPECTROFOTOMÉTRICO Y POLAROGRÁFICO PARA LA DETECCIÓN DE INTERFERENCIAS EN EL ANÁLISIS DE LOS XANTATOS.**

A continuación se presentan los resultados del estudio espectrofotométrico y del estudio polarográfico diferencial de pulsos (PDP) para descartar la presencia de interferencias en el análisis de xantatos, que se realizaron a las soluciones provenientes del mineral de magnetita lavado y sin lavar, y a las soluciones de estos lavados que estuvieron en contacto con una solución de etil xantato  $10^{-5}$  M.

El espectro de UV-Visible para los sistemas de magnetita-xantato presentan el mismo comportamiento y los mismos máximos de absorción tanto para el mineral lavado como para el no lavado (fig 7). En el espectro de las soluciones se observan absorciones dentro del intervalo de UV con el máximo de absorción de xantato a 301.5 nm; luego se encuentra otro pico de absorción en 226 nm y por último un pico de absorción en 198 nm. Ninguna de las tres señales se interfieren entre sí o se traslapan, además de que no hay indicios de algunas otras interferencias dentro del intervalo de estudio.

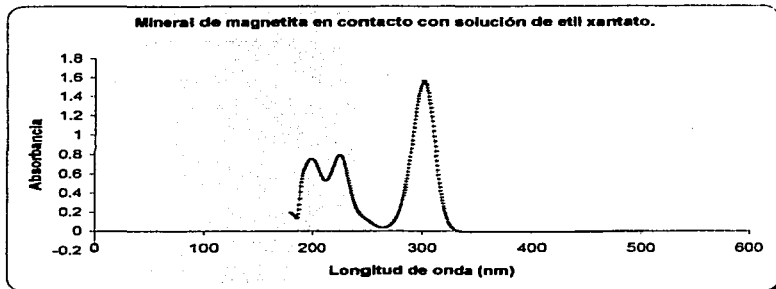


Figura 7.- Espectro de UV-Visible de mineral de magnetita lavado con agua destilada y puesto en contacto con etil xantato  $10^{-2}$  M durante 30 minutos.

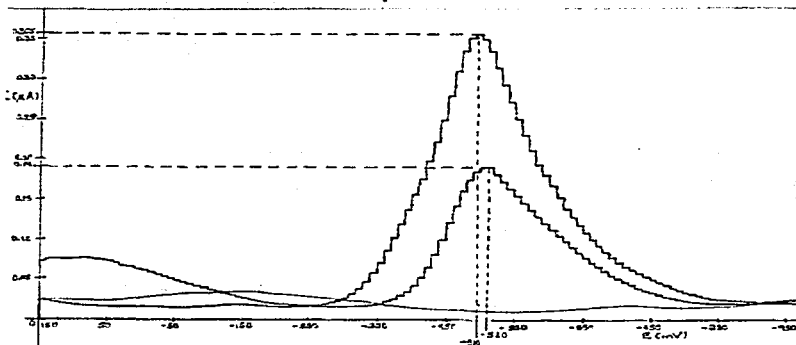


Figura 8.- Polarograma del sistema mineral de magnetita-etil xantato  $10^{-2}$  M, previamente lavado, tiempo de contacto 30 minutos, vol. 25 y 50 microl. en 10 mL.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Los polarogramas de las soluciones del sistema magnetita-xantato también presentan el mismo comportamiento (fig. 8). En el polarograma se observan las señales del disolvente (en la base) por debajo de los  $0.05 \mu\text{A}$  y las señales de xantato, que corresponden a las adiciones de  $25 \mu\text{L}$  de solución con un valor de  $-520 \text{ mV}$  y  $0.19 \mu\text{A}$  y de la adición de  $75 \mu\text{L}$  de solución con un valor de  $-510 \text{ mV}$  y  $0.355 \mu\text{A}$ , éstas presentaron un incremento lineal con respecto a la concentración de xantato. Lo más importante es que no se observa la presencia de cationes en todo el intervalo de potencial (señales similares pero localizadas en otro valor de potencial distinto al del xantato).

De los estudios anteriores se puede observar que no hay interferencias en la adsorción de xantato sobre el mineral de magnetita por parte de otra especie en solución, por ejemplo, formación y presencia de complejos de xantato con cationes metálicos.

#### **5.4 ANÁLISIS DE XANTATOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-Visible.**

##### ***- Curvas de calibración espectrofotométrica de los xantatos.***

Partiendo de los datos anteriores, se trazaron las curvas de calibración y se obtuvieron sus correspondientes ecuaciones de regresión lineal que se utilizaron para el cálculo de la cantidad de xantato adsorbido en los minerales (Tablas 4, 5 y Figuras 9, 10, 11).

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La soluciones preparadas de los diferentes xantatos dieron los siguientes valores de absorbancia (los valores de concentración ya están corregidos por la pureza determinada para cada xantato):

Etil		Isopropil		Amil	
Conc. (mg/L)	Abs.	Conc. (mg/L)	Abs.	Conc. (mg/L)	Abs.
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$2.7 \times 10^{-4}$	0.0032	$2.3 \times 10^{-3}$	0.0051	$3 \times 10^{-4}$	0.0030
$5.3 \times 10^{-4}$	0.0108	$4.5 \times 10^{-4}$	0.0064	$6 \times 10^{-4}$	0.0073
$8 \times 10^{-4}$	0.0134	$6.8 \times 10^{-4}$	0.0107	$8.8 \times 10^{-4}$	0.01
$2.7 \times 10^{-3}$	0.0043	$2.3 \times 10^{-3}$	0.0365	$3 \times 10^{-3}$	0.0456
$5.3 \times 10^{-3}$	0.0929	$4.5 \times 10^{-3}$	0.0871	$6 \times 10^{-3}$	0.109
$8 \times 10^{-3}$	0.1396	$6.8 \times 10^{-3}$	0.1322	$8.8 \times 10^{-3}$	0.1573
$2.7 \times 10^{-2}$	0.4515	$2.3 \times 10^{-2}$	0.3569	$3 \times 10^{-2}$	0.4911
$5.3 \times 10^{-2}$	0.9667	$4.5 \times 10^{-2}$	0.9109	$6 \times 10^{-2}$	1.104
$8 \times 10^{-2}$	1.4334	$6.8 \times 10^{-2}$	1.3357	$8.8 \times 10^{-2}$	1.6139

Tabla 4.- Valores de concentración y absorbancia de las curvas de calibración para los diferentes xantatos.

Colector	Pendiente (m)	Ordenada (b)	R <sup>2</sup>
Etil xantato	0.0637 M	-0.0002	0.979
Isopropil xantato	0.0505 M.	0.0005	0.996
Amil xantato	0.0545 M.	-0.0005	0.999

Tabla 5.- Parámetros de linealidad de las curvas calibración.

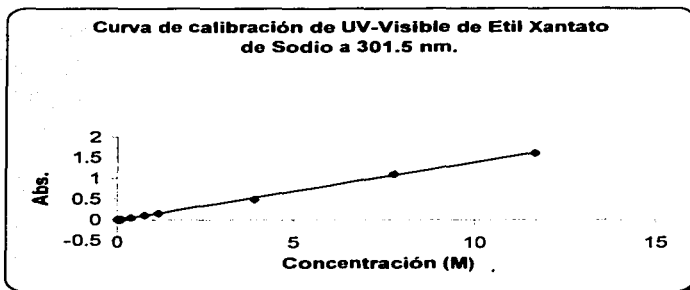


Figura 9.- Curva de calibración para etil xantato.

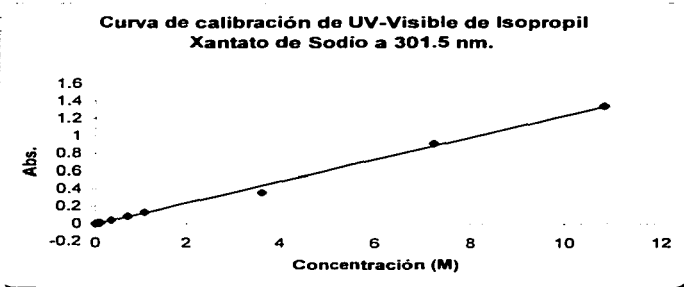


Figura 10.- Curva de calibración para isopropil xantato.

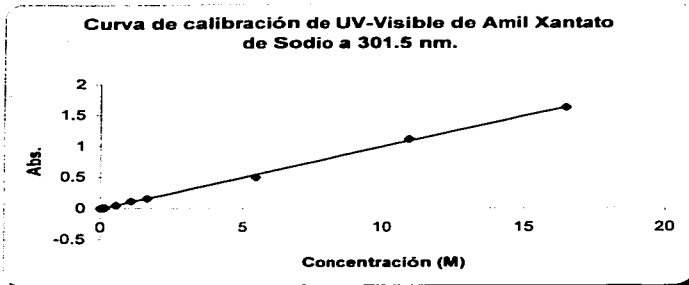


Figura 11.- Curva de calibración de amil xantato.

Las curvas de calibración presentaron una buena relación lineal entre los valores de absorbancia y los de concentración de acuerdo al valor de  $R^2$  que se obtuvo.

Por el valor de la pendiente, se observa que el método es más sensible conforme disminuye la cadena hidrocarbonada del xantato.

### **5.5 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE XANTATO ADSORBIDO EN LOS MINERALES POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE UV-Visible.**

Para obtener la cantidad adsorbida de xantato sobre los distintos minerales se resta la concentración al  $t = 0'$ , correspondiente con el blanco o concentración

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

inicial de xantato, de la concentración a los tiempos  $t = 10'$ ,  $20'$  y  $30'$ , determinada por interpolación en las respectivas curvas de calibración. Los porcentajes calculados se presentan en la **tabla 6**:

Colector	Tiempo (min)	Pirita (%)	Sílice (%)	Magnetita (%)
Etil xantato	10	44.32	78.33	46.28
	20	56.80	81.17	39.62
	30	36.81	81.35	50.32
Isopropil xantato	10	49.61	75.81	51.26
	20	34.23	76.02	52.89
	30	29.30	70.40	61.88
Amil xantato	10	53.91	79.19	58.33
	20	54.71	83.36	64.85
	30	38.29	79.53	60.50

Tabla 6.- Porcentajes de adsorción de xantato sobre los distintos minerales.

Para el caso de la pirita, observamos que con etil xantato se tiene el máximo de adsorción a los  $20'$ , pero la cantidad adsorbida disminuye con el tiempo.



## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Lo anterior también se observa para isopropil xantato, siendo la máxima adsorción a los 10' y la mínima a los 30', la cantidad adsorbida es mayor con respecto al etil xantato.

Para el amil xantato se observa algo similar respecto a la adsorción del colector, con el transcurso del tiempo la cantidad de xantato adsorbida disminuye, teniendo los porcentajes más altos con respecto al isopropil y al etil xantato.

En el caso de la pirita, conforme aumenta el tamaño de la cadena hidrocarbonada y el peso molecular la adsorción aumenta, pero con respecto al tiempo disminuye.

Para el caso de la sílice se observan valores de adsorción muy grandes observados con respecto al resto de los minerales.

Para etil xantato se tiene una constancia en la cantidad adsorbida, no hay cambios significativos entre los datos de adsorción con respecto al tiempo.

Con isopropil se observa un máximo en 20', pero los demás valores no son tan diferentes entre sí y podemos decir que son constantes con respecto al tiempo.

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Con amil xantato, al igual que con isopropil, los valores son constantes, pero hay que resaltar que el valor a los 20' es uno de los más grandes de los tres valores, aún así podemos considerarlos como constantes.

Es evidente que no hay una predilección por algún xantato en especial, debido a que los valores para los distintos xantatos son muy similares, encontrando constancia entre ellos respecto al tiempo.

De ahí que la adsorción sea independiente del tipo de colector y del tiempo, pero sí podemos decir que la sílice tiene la peculiaridad de adsorber a los tres xantatos rápidamente.

Para el caso de la magnetita con etil xantato presenta un comportamiento de adsorción variable. A los 30' se tiene la máxima adsorción del colector.

Con el isopropil xantato, los porcentajes son mayores con respecto al etil xantato, presentando una tendencia de aumento de xantato adsorbido sobre el mineral con el transcurso del tiempo.

Para amil xantato se presenta algo peculiar, a los 20' se tiene la máxima adsorción disminuyendo ligeramente a los 30', pero aún así la cantidad adsorbida aumenta con respecto al tiempo y es mayor con respecto al etil e isopropil xantato.

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

De lo anterior podemos decir de manera general que conforme aumenta el tamaño de la cadena hidrocarbonada y por lo tanto el peso molecular, la adsorción de xantatos sobre la magnetita se incrementa con el tiempo.

Así, tenemos que la sílice encabeza la serie con los porcentajes más grandes de adsorción en minerales, seguida de la magnetita y finalmente la pirita.

Para explicar lo anterior, se propone para el mineral de pirita, un mecanismo de adsorción donde en un tiempo corto se adsorbe la mayor cantidad de colector, pero conforme avanza el tiempo ésta disminuye. Esto puede ser debido a una saturación de la superficie del mineral por parte de la especie xantato con respecto al tiempo y por lo tanto no se deposita más colector, de ahí que los valores vayan disminuyendo.

Se observa una tendencia hacia los colectores de mayor tamaño de cadena hidrocarbonada donde, entre mayor es el tamaño menor es la adsorción.

De manera general se observa lo siguiente:

- Para la magnetita y la pirita, la adsorción aumenta con el tamaño de la cadena hidrocarbonada, mientras que para la sílice es independiente.

- Con respecto al tiempo, la adsorción aumenta para la magnetita, disminuye para la pirita y se mantiene constante para la sílice.

**5.6 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL ELECTROKINÉTICO DE LOS MINERALES EN AUSENCIA Y EN PRESENCIA DE XANTATOS.**

Se llevaron a cabo mediciones de potencial electrocinético a los diferentes sistemas que conformaron el estudio (magnetita, pirita, sílice y agua, etil, isopropil y amil xantato), estos fueron los siguientes:

- Mineral.
- Mineral con solución de etil xantato de conc.  $10^{-5}$  M
- Mineral con solución de isopropil xantato de conc.  $10^{-5}$  M.
- Mineral con solución de amil xantato de conc.  $10^{-5}$  M.

Se trazaron las gráficas de potencial electrocinético (mV) vs pH.

## PIRITA.

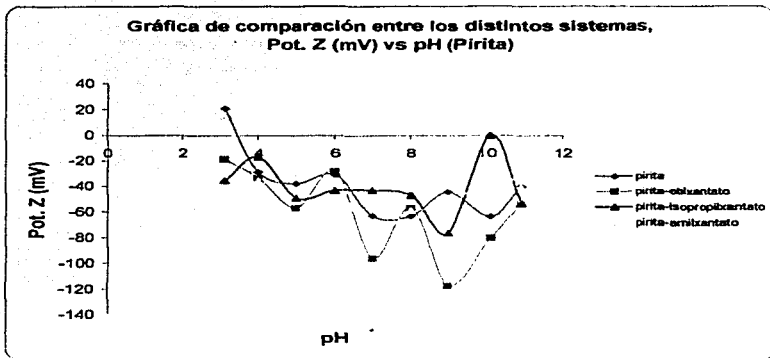


Figura 12.- Gráfica de potencial zeta correspondiente al conjunto de sistemas del mineral de pirita con los distintos xantatos.

El sistema de la pirita (azul) presenta valores negativos de potencial con poca variación, la tendencia es ligeramente lineal entre pH 4 y 6. Comienza en un valor de potencial positivo en pH 3 con 21 mV, luego cambia a valores negativos en pH 3.5, teniendo los valores más grandes en -63.3 mV para pH 7, 8 y 10. Se observa un punto de carga cero (PZC) en un valor de pH de 3.5.

El sistema pirita-etil xantato (rojo), presenta máximos y mínimos, siempre negativos, teniendo los valores más bajos en pH 9 con -117.03. Entre pH 3 y 5 la

tendencia de los valores es a disminuir. En pH 10 y 11 el potencial aumenta considerablemente hacia valores positivos.

El sistema pirita-isopropil xantato (**negro**) presenta una tendencia hacia valores negativos de potencial, es relativamente constante en el intervalo de pH 5 a 8, el valor más negativo que se tiene es de  $-76.1$  mV a pH 9. En pH 10 presenta un valor de  $-16.8$  mV y en pH 10 presenta un PZC.

El sistema pirita amil xantato (**verde**) presenta una tendencia hacia valores negativos de potencial, comenzando en pH 3 en un valor de  $15.28$  mV, además presenta un PZC en pH 3.5. De pH 4 a 6 el potencial presenta poca variación. A pH 7 el potencial es más negativo y a partir de pH 8 y 9 el potencial se mantiene relativamente constante. El valor más negativo es de  $-80.7$  mV a pH 7. Esta curva presenta un comportamiento similar a la correspondiente del sistema pirita-agua.

Como conjunto, se puede comparar el comportamiento de los sistemas con los distintos colectores. El etil xantato presenta los valores de potencial más negativos entre pH 5, 7 y 9. Tanto para isopropil xantato como para amil xantato, se observan algunos valores ligeramente por encima del sistema mineral-agua. La diferencia entre los valores de potencial del sistema en agua y los demás sistemas no es considerable hasta pH 6 pero a partir de pH 7 la diferencia es marcada entre las curvas de los sistemas.

**SÍLICE.**

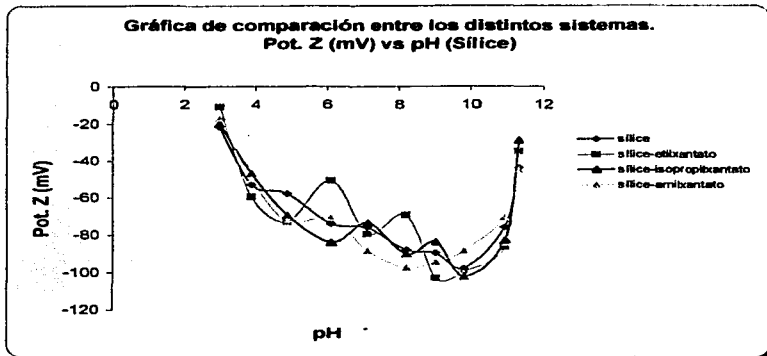


Figura 13.- Gráfica de potencial zeta correspondiente al conjunto de sistemas del mineral de sílice con los distintos xantatos.

Para el sistema de la sílice (azul), se observa una tendencia de la curva hacia valores negativos de potencial teniendo uno de los más negativos a pH 10 de  $-97.6$  mV, y a partir de éste, los valores tienden considerablemente hacia valores menos negativos.

En el sistema sílice-etil xantato (rojo), se observan entre pH 3 y 5 que los valores de potencial disminuyen. Entre pH 6 y 8 presentan máximos y mínimos. En pH 9 y 10 los valores son  $-102.66$  y  $-99.56$  mV respectivamente, siendo los

valores más negativos del sistema y a partir de este último, los valores son menos negativos.

El sistema sílice-isopropil xantato (**negro**), tiene un comportamiento hacia valores negativos de potencial. En pH 10 encontramos el valor de potencial negativo más grande en  $-102$  mV, luego en pH 11 y 12 los valores son menos negativos.

El sistema sílice-amil xantato (**verde**), presenta una tendencia hacia valores negativos de potencial, en el intervalo de pH 7 a 10 los valores son relativamente constantes siendo éstos de  $-88.1$ ,  $-97$  y  $-94$  mV respectivamente. Para pH 11 y 12 se observan valores menos negativos.

Como conjunto, el sistema correspondiente al etil xantato presenta valores de potencial en pH 6 y 8 con diferencias significativas con el sistema magnetita-agua, el isopropil xantato tiene valores similares a los del sistema con agua entre pH 7 y 10 pero en pH 5 y 6 la diferencia es marcada, el amil xantato presenta los valores más negativos y entre pH 7 y 8, indicando que hubo una mayor adsorción sobre el mineral. Las curvas en general, tienen una variación que indica que hubo adsorción del colector sobre el mineral. La zona entre pH 9 y 10 todos los sistemas presentan un mínimo.



**MAGNETITA.**

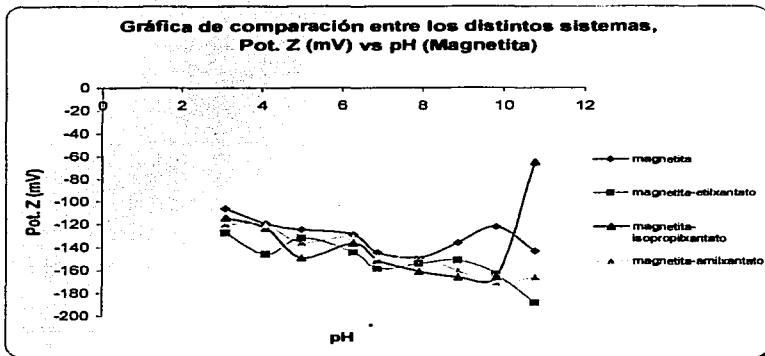


Figura 14.-Gráfica de potencial zeta correspondiente al conjunto de sistemas del mineral de magnetita con los distintos xantatos.

El sistema magnetita-agua (azul), presenta valores muy negativos de potencial con poca variación. En pH 10 presenta un valor positivo de  $-121.93$  mV pero los valores más negativos son en pH 7 y 8 de  $-144.13$  y  $-148.46$  mV, respectivamente.

El sistema magnetita-etil xantato (rojo), presenta valores muy negativos de potencial pero con poca variación, teniendo un valor negativo en pH 10.22 de  $-188.3$  mV. Se puede decir que los valores son casi constantes, pero más negativos en comparación con el sistema magnetita-agua.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el sistema magnetita-isopropil xantato (**negro**), presenta una tendencia hacia valores también muy negativos de potencial con poca variación, teniendo el valor más negativo en pH 10 de  $-165.66$  mV y para pH 11 el potencial es menos negativo siendo de  $-64.93$  mV.

Para el sistema magnetita-amil xantato (**verde**), la tendencia de la curva es hacia valores negativos con poca variación, teniendo el valor más negativo en pH 10.9 con  $-165.7$  mV. La forma de la curva indica que los valores son casi constantes.

El comportamiento de las curvas en general es muy similar entre sí. Se puede observar la adsorción de los 3 colectores y además se encuentran ligeramente por debajo del sistema de mineral-agua presentando valores de potencial muy parecidos. Son los sistemas con los valores que presentan tendencias de potencial más negativos con poca variación en comparación con los sistemas de la pirita y la sílice.

Cuando el colector se adsorbe sobre el mineral, éste adquiere una carga negativa. Por otra parte es bien sabido que el grado de oxidación de la superficie de la pirita afecta claramente la naturaleza de la interacción con el xantato, de esta manera se ha llegado teóricamente a la conclusión de que el azufre del mineral no se une al colector sin la acción previa del oxígeno. La superficie del mineral primero se oxida a una especie de mineral oxisulfurado, el cual intercambia iones

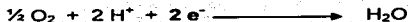
con el colector en la solución para formar un compuesto metal-colector de acuerdo a:

**Reacción anódica:**



El mineral es una fuente de electrones (catalizador).

**Reacción catódica:**



Existe un potencial en el cual el sistema está en equilibrio, conforme el potencial se incrementa hacia el ánodo la velocidad de la reacción anódica se incrementa (oxidación de xantato en dixantógeno), si el potencial aumenta hacia el cátodo entonces se revierte la reacción (reducción de dixantógeno en xantato).

Ahora, la superficie de un mineral puede volverse hidrofóbica en potenciales donde haya una oxidación anódica del colector en la superficie. El tipo de capa hidrofóbica que se forme depende de factores tales como la naturaleza del colector, el mineral, la cantidad de colector y la condición de la superficie del mineral.

De acuerdo con las gráficas de potencial electrocinético mostradas anteriormente, para los sistemas de mineral de pirita-colector, se observa que existe una adsorción en la superficie del mineral debido a los valores negativos de potencial. Además, indica que los colectores adsorbidos incrementan la carga

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

negativa de las partículas, por lo tanto, para que el colector se adsorba, la pirita debe experimentar una oxidación previa de su superficie para enlazarlo como se mencionó anteriormente.

Una vez oxidada la pirita, el colector de carga negativa se adsorbe en la superficie en una cantidad tal que disminuye el potencial en la misma proporción. Esto da clara evidencia de la adsorción de colector. Hay evidencias que muestran que la especie adsorbida es el dixantógeno responsable de la flotación del mineral<sup>18</sup> y éste solamente aparece o se forma en la superficie mineral en un sistema oxidante<sup>30</sup>.

Las gráficas correspondientes al mineral de pirita (**figura 12**), presentan un valor de potencial de carga cero llamado también punto isoeléctrico (PZC) donde la capa externa se ve disminuida de tal manera que no es detectada.

Las curvas en la adsorción de colector no siguen la tendencia donde a mayor peso molecular o mayor tamaño de la cadena hidrocarbonada, los valores de potencial son más negativos. Es de esperar que para el sistema pirita en solución de amil xantato, tuviera los valores de potencial más negativos, sin embargo, el sistema del etil xantato presenta el valor más negativo en  $-117.03$  mV, seguido del amil xantato con un valor de  $-80.7$  mV y por último está el isopropil xantato con un valor de  $-76.1$  mV. Lo anterior sugiere que el isopropil y el

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

amil xantato no se adsorben en el mineral debido a la cercanía en los valores de potencial del sistema del agua.

Por otro lado, en valores de pH ácidos, los colectores se descomponen en ácido xantogénico o xántico, siendo la especie que predomina, la cual tiene propiedades de colector mucho más débiles que el mismo xantato.

Hay estudios electrocinéticos mostrando que los xantatos son adsorbidos químicamente<sup>11</sup>, donde la constante de disociación del ácido xántico de 0.029 y es arriba de pH 2 donde el ion xantato es la especie predominante. Además, la quimisorción tendría que ocurrir por interacción del ion xantato con un ion metálico de la superficie del mineral, formando, por ejemplo xantato ferroso.

Cuando el medio tiene características básicas, es decir, predominan los iones OH<sup>-</sup>, éstos atraen a los iones xantatos de los minerales disminuyendo y desplazando su acumulación en la superficie del mineral y por lo tanto el potencial electrocinético adquiere valores positivos. Es de esperar que la adsorción de xantatos sobre el mineral se de en forma óptima en valores de pH intermedios, ya que es en estos valores donde el xantato existe como especie en solución y mantiene sus características de colector.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Conociendo las estructuras cristalinas de los xantatos de metales de transición se sugirieron dos modelos de enlace entre los átomos de azufre del xantato y los cationes metálicos:

- 1) Puente: con una proporción anión/catión 1:2
- 2) Quelando: con una proporción de iones 1:1

Realmente el primer arreglo molecular involucra también la vecindad de cationes metálicos en interacciones débiles.

Se ha encontrado que los iones alquil xantato son sorbidos en superficies de mineral sulfurado en la presencia de oxígeno en el sistema de acuerdo a uno o dos de los tres principales mecanismos de reacción:

- 1) Está basado en disolver los productos de oxidación de la superficie mineral y en la formación de un gradiente de concentración de las especies metálicas alrededor de las partículas minerales. Esto es seguido por la precipitación de un compuesto sólido de " metal / alquil xantato " en la superficie del mineral.
- 2) Está basado en la formación de agentes fuertemente oxidantes en la superficie mineral, estos agentes oxidantes son probablemente iones  $S_2O_8^{2-}$

y / o  $S_2O_7^{2-}$  que oxidan iones alquil xantato a dialquil dixantógeno altamente hidrofóbico, el cual es fisisorbido en la superficie mineral.

- 3) Está basado en la formación de complejos de superficie quimisorbidos, donde los iones alquil xantato están coordinados a sitios de iones metálicos específicos en la superficie, donde predominan las interacciones covalentes<sup>39</sup>.

Las gráficas de potencial electrocinético correspondientes al mineral de sílice (figura 13), presentan evidencia de adsorción de colector sobre el mineral de acuerdo a los valores negativos de potencial que se observan. La carga generada debido al colector adsorbido es negativa. Además, la disminución del potencial es en proporción directa con la cantidad de xantato adsorbido de tal manera que cuanto más negativos son los valores, hay más adsorción de colector sobre el mineral en comparación con los demás colectores. Las curvas no siguen la tendencia de la adsorción de colectores de diferentes pesos moleculares.

Se tienen los siguientes valores de potencial: para etil xantato se tiene un valor de  $-102.66$  mV, para isopropil xantato se tiene un valor de  $-102$  mV y por último para amil xantato se tiene un valor de  $-97$  mV siendo el etil e isopropil xantato los que se adsorben en mayor proporción sobre el mineral en el intervalo más amplio de pH para este sistema.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Lo característico del sistema para la sílice es que no se presentan puntos de carga cero o PZC, lo que indica que siempre está presente la capa externa. La adsorción óptima se da en valores de pH intermedios.

Ya que se trabajó con sílice y dada su naturaleza de óxido,  $\text{SiO}_2$ , los xantatos no tienen la capacidad de flotarla vía mecanismo electroquímico, sin embargo, la adsorción se hace presente y es considerable. De lo anterior también se deduce que el mecanismo de adsorción es diferente a aquel para la pirita.

En el caso de la magnetita (**figura 14**), las gráficas de potencial electrocinético también presentan evidencia de adsorción de colector sobre el mineral. Lo particular de estos sistemas es que todos se adsorben casi en la misma cantidad de acuerdo a los valores de potencial.

Se observan valores de potencial que son aún más negativos, indicando que hay una mayor adsorción por parte del colector sobre el mineral, pero la tendencia que se debía esperar al aumentar el tamaño de la cadena hidrocarbonada y por lo tanto el peso molecular del colector sobre el potencial, no se observa. Así, se tiene que el sistema con solución de etil xantato presenta un valor de  $-188.3$  mV seguido del sistema con amil xantato con  $-170.43$  mV y por último isopropil xantato con  $-165.66$  mV, siendo el etil xantato el que se adsorbe en mayor proporción.



## ***CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

La magnetita tiene la fórmula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , un óxido, y como se mencionó anteriormente, los xantatos tienen la característica de no tener acción colectoras vía electroquímica, permitiendo de esta manera la separación selectiva de sulfuros en una ganga de minerales, sin embargo, hay evidencia de adsorción. El hecho de que se trate de un óxido y no de un sulfuro, cambia totalmente el mecanismo por el cual los xantatos se adsorben sobre la magnetita.

Estas gráficas prueban, al igual que para el resto de los minerales, que sobre la superficie de la magnetita existe una carga negativa debido a la adsorción de los iones de las sales de xantatos. Estos sistemas también tienen la característica de no presentar ningún punto de carga cero o isoelectrónico, sin embargo, está presente la capa externa.

Al igual que para los sistemas de los minerales de pirita y silice, para la magnetita los valores de pH intermedios son los más óptimos para la adsorción de mayor cantidad de colector.

En comparación con los otros sistemas, los valores de potencial para la silice se hallan en valores intermedios, ya que por un lado la magnetita presenta los valores de potencial negativos más grandes y por otro la pirita los más pequeños.

Otra posibilidad para explicar que no haya habido adsorción de algún colector en los minerales en estudio, es considerar el tamaño de la cabeza polar del grupo

## ***CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

$\text{EtOCS}_2$  y de la interacción de las cadenas hidrocarbonadas de los mismos. Tiene un área superficial teórica de  $23.1 \text{ \AA}^2$ , considerando la geometría del ion xantato y su radio de Van der Waals. En nuestras consideraciones asumimos que diferentes iones xantatos ocupan en la superficie mineral la misma área que el etil xantato. De hecho el área ocupada por un ion xantato de cadena larga puede ser más pequeña debido a la posibilidad de interacciones intermoleculares entre las cadenas alquílicas, el factor de ocupación de superficies sulfurosas por iones xantato depende por tanto del tamaño del grupo  $\text{ROCS}_2$ , en lugar del número de cationes metálicos<sup>30</sup>.

**CONCLUSIONES.**

- El método en UV-Visible, se vuelve más sensible conforme disminuye la cadena hidrocarbonada del colector, por lo tanto, para el etil xantato se tiene la mayor sensibilidad.
- De acuerdo al espectro de UV-Visible y al polarograma diferencial de pulso, no se detectaron interferencias importantes durante el estudio de absorción para el mineral de magnetita, ni para el resto de los minerales, excepto aquellas relacionadas con el tamaño de partícula tan fino que fue solucionado con la microfiltración.
- El orden de adsorción de colector tipo xantato por mineral determinado en UV-Visible es el siguiente:

sílice>magnetita>pirita

el orden de adsorción de xantato por cada mineral es el siguiente:

magnetita: amil>isopropil>etil

pirita: amil>isopropil>etil

sílice: valores constantes

## CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

- Se adsorbió el xantato de cadena hidrocarbonada más grande sobre la magnetita y la pirita.
- La pirita presenta una adsorción de colector mayor en los primeros minutos de contacto con respecto a la magnetita que la presenta en un tiempo de contacto mayor.
- La sílice presentó los porcentajes de adsorción más grandes en comparación con los otros minerales, y la adsorción es independiente del tipo de xantato y del tiempo.
- Como la sílice presenta mayor adsorción de colector, independientemente de la longitud de la cadena hidrocarbonada, este mineral puede ser usado en los efluentes de colectores tipo xantato y así evitar un daño ecológico.
- Si hay una separación de minerales, es posible que existan interferencias con respecto a la adsorción. En primer lugar al separar la pirita de la magnetita y de la sílice, esta última adsorberá en promedio un 80% del colector (xantato), lo cual da como resultado un remanente en solución del 20% lo que no serían condiciones adecuadas para separar la pirita de la magnetita. Bajo las condiciones apropiadas de concentración, se podrían separar entre sí gracias a las diferencias de tiempo de contacto.

## **CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES**

- La cantidad remanente de xantato en solución después de 30 minutos para cada mineral es:

**Magnetita: 0 – 50%**

**Pirita: 50 – 70%**

**Sílice: 20%**

- Los valores de potencial zeta corroboran que sí hubo adsorción sobre la superficie de los minerales.
- El orden de adsorción de xantato por mineral, determinado por medición del potencial zeta es el siguiente:

**Magnetita>pirita>sílice**

- El orden de adsorción de xantato por cada mineral determinado por medición del potencial zeta es el siguiente:

**Pirita: etil > amil > isopropil > agua**

**Sílice: etil = isopropil > amil > agua**

**Magnetita: etil > amil > isopropil = agua**

## **CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES**

- Debido a las modificaciones superficiales por acción del colector, la adsorción de los colectores trae como consecuencia una carga negativa en la superficie del mineral.

**BIBLIOGRFÍA.**

- 1) Aplan, F. Frank; 1978, "Flotation", Encycloped of Chemical Technology Kirk Othmer, vol. 11, pp.81-105.
- 2) Asworth, J.; Briggs G., G.; Evans A., A.; y Matula, J.; 1977, "Inhibition of nitrification by nitrapyrin, carbon disulphide and trithiocarbonate", *J. Sci. Food Agric.* **28**:673-683.
- 3) Boening, D. W.; 1998, "Aquatic toxicity and environmental take of xanthates". *Minn. Eng.* **50**:65-70.
- 4) Dana, Salisbury Edward;1975, "Tratado de mineralogía", Compañía Editorial Continental S.A. de C.V. México, pp.534-537.
- 5) Davis, F. T.; Hyatt, D. E. y Cox, C. H.; 1976, "Environmental problems of flotation reagents in mineral processing plant tailings waters", *Gaudin Memorial Volume*, In M.C. Fuerstenau (editor), flotation- A.M. AIME, New York, vol. 1 pp.1307-1340.
- 6) Domínguez- Taylor, O.; 1997, "Estudio ambiental del xantato utilizado en un proceso de flotación", Tesis de maestría, Facultad de ingeniería, UNAM, México D.F.
- 7) Donato De, P.; Cases, J. M.; Kangolo, M.; Cartier, A.; Rivali, J. L.; 1989, "Stability of the amyl xanthate ion as a fuction of pH; modeling and comparison with the ethyl xanthate ion", *Int. J. Miner. Process.* **25** : 1-16 Elsevier.
- 8) Dudlenhou, S.; Glasonov, L.; y Shubor, L.; 1980, "Fundamentos de la teoría y práctica por empleo de reactivos de flotación", Ed. MIR.
- 9) Fleming, M. G.; Kitchener, J. A.; "El desarrollo de la teoría de flotación de minerales sulfurados", *Nature*.
- 10) Fuerstenau; D. W.; 1981, "Mineral and coal flotation circuits", 1era ed., Elsevier Scientific Publishing Company, pp.57, 76-87.
- 11) Fuerstenau M. C.; Natalie C. A. and Rowe R. M.; 1990, "Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, part 1", *Int. J. Miner. Process.* **29**:89-98.
- 12) Glembotskii, V. A.; Klassen, V. I.; Plaskin, I. N.; 1972, "Flotation", *Primary Sources*. 2da edición New York .

- 13)** Gutz, I. R.; Hidalgo, P.; 1998, "**Metodologías analíticas e automatizadas para determinación de colectores de flotación. Xantatos e subproductos**", *Rev. Peruana de Química e Ing. Química*, **2**:1-15.
- 14)** Harris, G.; 1987, *Surfactant science series*, Ed. Sama Sundaran P. and Moudgil. Vol. **27**: 371-383.
- 15)** Herrera, Urbina; "**Electrocinética y potencial Z'**", (sin publicar).
- 16)** Hurlbut, S. Cornelis Jr.; "**Manual de mineralogía**", 4ta ed., editorial Reverté, pp.428-430.
- 17)** Jasim, S.; Tjalve, H.; 1986, "**Mobilization of nickel by potassium ethyl xanthate in mice: comparison with sodium diethyldithiocarbamate and effect of intravenous versus oral administration**", *Toxicology Letters* **31**:249-255.
- 18)** Jiang, C. L.; Wang X. H.; Parekh B. K.; Leonard J. W.; 1998, "**The surface solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions**", *Colloids and surface A: Physicochemical and engineering aspects*, **136**:51-62.
- 19)** Masel, Richard I.; "**Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**", pp.235-253, ed. John Wiley and Sons, Inc.
- 20)** Norma Oficial Mexicana **NOM-052-ECOL-93**, 1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- 21)** Norma Oficial Mexicana **NOM-001-ECOL-96**, 1996, que establece los límites máximos permisibles en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- 22)** Orozco D., Fernando; 1979 "**Análisis químico cuantitativo**", Imprenta Universitaria, undécima edición, editorial Porrúa.
- 23)** Peters, E.; 1977, "**The electrochemistry of sulfide minerals**", *Trends in electrochemistry*. Bockris. pp.267-302.
- 24)** Poling, G. W.; Goudin; 1976, "**Reactions between two reagents and sulphide minerals**", A. M. *Memorial Volume AIME*. New York pp.334-363.
- 25)** Portilla, León Miguel; García, Lacroix Jorge; Moreno, Roberto; Madero, Bracho Enrique; 1978, "**La minería en México, estudios sobre su desarrollo histórico**", UNAM, México.



---

## CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA

- 26) Pough H., Frederick; 1976, "A field guide to rocks and minerals" , Houghton Mifflin Company Boston, 4ta ed, pp.131.
- 27) Powison, D. S.; Jenkinson, D. S.; 1971, "Inhibition of nitrification in soil by carbon disulphide from rubber bungs". *Soil biology and biochemistry* 3:267-269.
- 28) Rach, P. y Séller; H.; 1987, "Polarographic and voltammetry in trace analysis", Hüthig, Alemania. pp. 8-9, 14, 17-19, 28-30, 95, 102.
- 29) Saver, G.; Amtmann, E.; Melber, K.; Knapp, A.; Müller, K.; Hummel, K. y Scherm, A. 1984, "DNA and RNA virus species are inhibited by xanthates, a class of antiviral compounds with unique properties", *Proc. Natl. acad. Sci. USA* 81:3263-3267.
- 30) Szymula, M.; Koziol, A. E.; Szczypa, J.; 1996, "Effect of xanthate chain length on decrease of xanthate concentration in solutions in contact with copper sulfides", *Int. J. Miner. Process* 46:123-135.
- 31) Skoog, A. Douglas; West, M. Donald.; 1978 "Fundamentals of analytical chemistry", 3era. Edición, editorial Reverté.
- 32) Sun, S.; Holzmann, R.; 1957, "Polarographic determination of xanthates in flotation liquors", *Anal. Chem* , 29:1298-1300.
- 33) Tapia Cosme; 1985, "Depresión de arsenopirita en un concentrado de zinc" . XVI Convención Nacional AIMMGM. pp.76-96 .
- 34) VCH. **Beratergremium Für Umwitre Levante Alstoffe (BUA)** der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Deuchland 1991.
- 35) W., J.; N. Phillips; "Fundamentos de mineralogía para geólogos", pp.18,164-166, Ed. Limusa.
- 36) Walter, J.; Weber, Jr.; "Physicochemical processes for water quality control", pp. 199-211, Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- 37) Weiss, N. **Handbook of mineral processing**, AIMES. 1985.
- 38) Wills, B. A.; 1988, "Mineral Processing Technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery", Cap.12 Ed. Pergamon Press, 4ta ed.
- 39) Woodcock, M. Jones; 1984, "Journal Principles of Mineral Flotation". The work symposium pp. 159-291.

**40)** Woods, R.; 1980, "**Mineral flotation**". *Comprehensive treatise on electrochemistry*. Bockris. pp.571-595.

**41)** Zamora, Martínez Olivia; 2001, "**Determinación electroquímica de xantatos**", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, D. F.

**Páginas en internet:**

**a)** [www.uned.es/critamine/fichas/magnetite/magnetite.htm](http://www.uned.es/critamine/fichas/magnetite/magnetite.htm)

**b)** [wysicuyg://21/http.sites.netscape.net/rramen\\_1074/galmin/óxidos/magnetite.htm](http://wysicuyg://21/http.sites.netscape.net/rramen_1074/galmin/óxidos/magnetite.htm)

**c)** <http://redscolar.ilce.edu.mx/redscolar/proyectos/rocas/publicaciones/magnetita.htm>

**d)** [www.uned.es/cristamine/fichas/pirita/pirita.htm](http://www.uned.es/cristamine/fichas/pirita/pirita.htm)

**e)** [www.xtec.es/~fmas/mine/pirita.htm](http://www.xtec.es/~fmas/mine/pirita.htm)

**f)** [www.uned.es/cristamine/fichas/cuarzo/cuarzo.htm](http://www.uned.es/cristamine/fichas/cuarzo/cuarzo.htm)

**g)** [www.pdv.com/lexico/museo/minerals/cuarzo.htm](http://www.pdv.com/lexico/museo/minerals/cuarzo.htm)

**h)** [wysicuyg://85/http://Greenfield.fortuneat...m/deercreek/592/pedriza/varios/cuarzo.htm](http://wysicuyg://85/http://Greenfield.fortuneat...m/deercreek/592/pedriza/varios/cuarzo.htm)

**i)** [www.plata.uda.cl/minas/apuntes/Geología/geología general/ggcapozd.htm](http://www.plata.uda.cl/minas/apuntes/Geología/geología general/ggcapozd.htm)

**j)** [www.cam.es/1/obra-social/minerales/094.htm](http://www.cam.es/1/obra-social/minerales/094.htm)