



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***ESTUDIOS DE POTENCIAL ZETA SOBRE LA  
SULFURACIÓN DE UN MINERAL DE  
MALAQUITA Y SU APLICACIÓN EN LA  
FLOTACIÓN***

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA  
EDUARDO GARRIDO GARRIDO



MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



**JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE:</b>	<b>ANTONIO HUERTA CERDÁN</b>	_____
<b>VOCAL:</b>	<b>CARLOS RODRIGUEZ RIVERA</b>	_____
<b>SECRETARIO:</b>	<b>FAUSTINO JUÁREZ SÁNCHEZ</b>	_____
<b>1er. SUPLENTE:</b>	<b>JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES</b>	_____
<b>2° SUPLENTE:</b>	<b>SERGIO LÓPEZ LEÓN</b>	_____

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIOS 005, 006 Y 212 DEL EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**M. en C. ANTONIO HUERTA CERDÁN**

**SUSTENTANTE:**

**EDUARDO GARRIDO GARRIDO**





## ÍNDICE

Lista de Figuras	5
Lista de Tablas	7
Resumen	9
Introducción	10
Hipótesis	11
Objetivos	11
<b>Capítulo 1. Cobre: Características, extracción, producción y usos</b>	<b>12</b>
1.1. Características del cobre	14
1.1.1. Características físicas	14
1.1.2. Características químicas	16
1.2. Extracción del cobre	17
1.2.1. La minería en México y la presencia de cobre	17
1.2.2. Minerales de cobre	19
1.2.2.1. Malaquita	22
1.2.3. Extracción de cobre: Concentración	24
1.2.4. Extracción vía: Pirometalurgia	25
1.2.5. Extracción vía: Hidrometalurgia	26
1.3. Producción de cobre	28
1.3.1. Importaciones y exportaciones de cobre	28
1.3.2. Reservas de cobre	30
1.3.3. Producción minera de cobre en México	31
<b>Capítulo 2. Sulfuración</b>	<b>33</b>
2.1. Descripción del proceso	34
2.1.1. Proceso de Sulfuración	36
2.2. Reactivos utilizados	37
2.2.1. Hidrosulfuro de sodio (NaSH)	38





2.2.2. Sulfuro de Sodio (Na <sub>2</sub> S)	38
<b>Capítulo 3. Potencial Zeta</b>	<b>41</b>
3.1. Origen y naturaleza de las cargas	41
3.2. La doble capa de Helmholtz	42
3.3. Medición de la carga	43
3.4. Potencial electrocinético o Potencial Zeta	45
3.5. La electrocinética y el comportamiento de los coloides	47
3.6. Aplicaciones del potencial zeta	47
3.7. Zetámetro	48
<b>Capítulo 4. Flotación y Celda Hallimond</b>	<b>50</b>
4.1. Variables del proceso	52
4.2. Reactivos de flotación	52
4.3. Características de las celdas de flotación	55
4.4. Evaluación del proceso de flotación	56
4.5. Características de la celda Hallimond	58
4.6. Microflotación en tubo Hallimond	61
4.7. Pruebas de flotación en laboratorio	62
4.8. Variables en pruebas de laboratorio	64
<b>Capítulo 5. Desarrollo experimental</b>	<b>66</b>
5.1. Metodología	66
5.1.1. Procedimiento para los estudios de Potencial Zeta	69
5.1.2. Procedimiento para la flotación en celda Hallimond	70
<b>Capítulo 6. Resultados y análisis de resultados</b>	<b>74</b>
6.1. Resultados	74
6.1.1. Resultados de los estudios de Potencial Zeta	74
6.1.2. Resultados de las pruebas de flotación en celda Hallimond	81





6.2. Análisis de resultados	86
<b>Conclusiones</b>	92
<b>Bibliografía</b>	93
<b>Anexos</b>	98





## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Estatua de cobre del Faraón Pepi I, 2300 a. C	13
<b>Figura 1.2.</b> Cables de cobre (color)	14
<b>Figura 1.3.</b> Malaquita en diferentes formas minerales	23
<b>Figura 1.4.</b> Esquema del proceso pirometalúrgico para la producción de cobre [26]	25
<b>Figura 1.5.</b> Producción de Cobre en México por compañía en 2013	32
<b>Figura 2.1.</b> Minerales de cobre	33
<b>Figura 2.2.</b> Creación de pseudo-sulfuro en un mineral de malaquita	35
<b>Figura 3.1</b> Explicación de las capas participantes en el potencial	43
<b>Figura 3.2.</b> Comportamiento del potencial electrostático en una superficie	44
<b>Figura 3.3.</b> Diagrama del Zetmetro (Manual)	49
<b>Figura 3.4.</b> Celda electroforética	49
<b>Figura 4.1.</b> Acción de un colector	53
<b>Figura 4.2.</b> Acción del espumante	54
<b>Figura 4.3.</b> Flujo alimentación-concentrado-colas	58
<b>Figura 4.4.</b> Diagrama esquemático de la celda Hallimond, modificada	60
<b>Figura 4.5.</b> Esquema del tubo Hallimond.	61
<b>Figura 5.1.</b> Diagrama de la experimentación realizada	68
<b>Figura 5.2.</b> Acondicionamiento de pruebas	71
<b>Figura 5.3.</b> Sistema de flotación Hallimond	72
<b>Figura 5.4.</b> Filtración de concentrado	73
<b>Figura 6.1.</b> Gráfica que muestra el comportamiento del potencial Z, en función del pH (en ausencia de reactivos).	75
<b>Figura 6.2.</b> Gráfica que muestra el comportamiento del potencial Z en presencia de colector XIP con la malaquita, a los diferentes valores de pH.	76
<b>Figura 6.3.</b> Gráfico de potencial Z vs pH del mineral malaquita en presencia de	77





<i>XIP (<math>1.5 \times 10^{-3}</math> M) + Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (<math>1.0 \times 10^{-3}</math> M)</i>	78
<b>Figura 6.4.</b> <i>Gráfico de Potencial Z vs pH sobre el mineral malaquita en presencia de XIP (<math>1.5 \times 10^{-3}</math> M) + Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (<math>1.5 \times 10^{-3}</math> M)</i>	78
<b>Figura 6.5.</b> <i>Apariencia de las muestras en ausencia de reactivos (pH 7 y 9 respectivamente)</i>	78
<b>Figura 6.6.</b> <i>Pruebas a pH=8 y pH=9 con el efecto del agente de sulfuración (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (<math>1.0 \times 10^{-3}</math> M)</i>	79
<b>Figura 6.7.</b> <i>Pruebas de las condiciones XIP (<math>1.5 \times 10^{-3}</math> M) + Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (<math>1.5 \times 10^{-3}</math> M) (pH descendente de izquierda a derecha)</i>	79
<b>Figura 6.8.</b> <i>Gráfico de Potencial Z vs pH sobre el mineral malaquita en presencia de XIP (<math>1.5 \times 10^{-3}</math> M) + Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (<math>2.0 \times 10^{-3}</math> M).</i>	80
<b>Figura 6.9.</b> <i>Ajuste de pH= 7 en presencia de XIP (<math>1.5 \times 10^{-3}</math> M) + Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O (<math>2.0 \times 10^{-3}</math> M)</i>	80
<b>Figura 6.10.</b> <i>Gráfico de % de recuperación vs pH (ausencia de reactivos)</i>	81
<b>Figura 6.11.</b> <i>Gráfico de % de Recuperación vs pH (XIP <math>1.5 \times 10^{-3}</math> M)</i>	82
<b>Figura 6.12.</b> <i>Gráfico que muestra el % de Recuperación vs pH (XIP <math>1.5 \times 10^{-3}</math> M + <math>1.0 \times 10^{-4}</math> M de Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O)</i>	83
<b>Figura 6.13.</b> <i>Gráfico de % Recuperación vs pH (XIP <math>1.5 \times 10^{-3}</math> M + <math>1.5 \times 10^{-3}</math> M de Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O)</i>	84
<b>Figura 6.14.</b> <i>Gráfica que muestra %Recuperación vs pH (XIP <math>1.5 \times 10^{-3}</math> M + <math>2.0 \times 10^{-3}</math> M de Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O)</i>	85
<b>Figura 6.15.</b> <i>Comparativo de resultados de Potencial Z vs pH.</i>	89
<b>Figura 6.16.</b> <i>Comparación de las pruebas en %Recuperación vs pH.</i>	90





## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Propiedades específicas del cobre	15
<b>Tabla 1.2.</b> Participación de México en la producción minera mundial 2013	18
<b>Tabla 1.3.</b> Principales municipios productores de cobre durante 2013	18
<b>Tabla 1.4.</b> Principales minerales de cobre.	20
<b>Tabla 1.5.</b> Clasificación de los minerales de acuerdo a su composición mineralógica	21
<b>Tabla 1.6.</b> Reacciones de disolución de minerales oxidados de cobre	27
<b>Tabla 1.7.</b> Principales países exportadores e importadores de cobre	29
<b>Tabla 1.8.</b> Reservas mundiales de cobre (Millones de tonelada)	30
<b>Tabla 3.1.</b> Comportamiento según los valores de Potencial Zeta	45
<b>Tabla 5.1.</b> Condiciones de experimentación	67
<b>Tabla 6.1.</b> Resultados de Potencial Z (ausencia de reactivos)	74
<b>Tabla 6.2.</b> Potencial Z de la malaquita al adicionar colector XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$ M)	75
<b>Tabla 6.3.</b> Potencial Z de la malaquita al adicionar colector XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$ M) + $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( $1.0 \times 10^{-3}$ M)	76
<b>Tabla 6.4.</b> Potencial Z de la malaquita en presencia de XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$ M) + $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( $1.5 \times 10^{-3}$ M)	77
<b>Tabla 6.5.</b> Potencial Z de la malaquita al adicionar colector XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$ M) + $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( $2.0 \times 10^{-3}$ M)	79
<b>Tabla 6.6.</b> Flotabilidad obtenida al variar el pH (ausencia de reactivos)	81
<b>Tabla 6.7.</b> Flotabilidad obtenida al variar el pH (en presencia de XIP $1.5 \times 10^{-3}$ M)	82
<b>Tabla 6.8.</b> Recuperación obtenida al variar el pH (XIP $1.5 \times 10^{-3}$ M + $1.0 \times 10^{-4}$ M de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )	83





**Tabla 6.9.** Flotabilidad obtenida al variar el pH (XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M +  $1.5 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 84

**Tabla 6.10.** Flotabilidad obtenida al variar el pH (XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M +  $2.0 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 85





## RESUMEN

El presente trabajo presenta las bases principales de temas como: el cobre y su importancia a nivel mundial y nacional, sus proyecciones y usos; posteriormente se menciona a la Flotación como un método de separación, características que presenta, variables y reactivos.

De igual forma se presentan la base teórica de la técnica denominada Sulfuración, la cual consiste en agregar un agente que libere reactivos con azufre en forma de ión (utilizando NaSH o Na<sub>2</sub>S), lo cual facilitará la flotación de minerales como los carbonatos, en el caso de estudio se presenta a la malaquita (carbonato de cobre) como base para su separación por dicho método.

Como estudio previo a la Flotación, se realizó un estudio de Potencial Zeta (o potencial electrocinético) que también se incluye en la teoría, donde se presenta una descripción del proceso y cómo este estudio ayuda a predicciones de la separación que se plantea. También se menciona la Flotación en Celda Hallimond, de la cual se mencionan sus características y variables a considerar.

En la parte final se explica la experimentación desarrollada, la cual consistió en el establecimiento de 5 condiciones comparativas para las pruebas realizadas, a las que se le sometió a estudios de Potencial Zeta y posteriormente, como corroboración, a pruebas de flotabilidad en celda Hallimond. Encontrando que se necesita una relación de concentración equitativa entre el Xantato isopropilico de Sodio y agente sulfidizante (utilizando Na<sub>2</sub>S) para obtener estabilidad en cuanto a potencial Zeta y mayor flotabilidad de la malaquita.





## Introducción

El cobre es uno de los metales más utilizados actualmente en la industria, esto debido a sus múltiples propiedades como lo son su alta conductividad térmica y eléctrica; esto unido a su bajo costo, ha incrementado su demanda en las últimas décadas y con ello acrecentó su extracción minera. El cobre en su forma de mena se encuentra en forma de sulfuros y óxidos, siendo los más comunes los primeros.

Los minerales sulfurados se encuentran entre los más adecuados para el enriquecimiento por flotación debido a sus excelentes propiedades. A diferencia de estos minerales usualmente hidrófobos, los minerales del tipo óxido son hidrófilos, por tanto, las superficies de óxidos requieren modificación con sulfuro de sodio o hidrosulfuro de sodio a través de la superficie adsorción de iones sulfuro sobre ellos.

Los iones sulfuro forman una superficie del mineral pseudo-sulfuro (sulfuración) y con la adsorción de un colector adaptado sobre una superficie, tal mineral puede ser flotado. En años recientes se han encontrado un mayor número de yacimientos con menas que contienen carbonatos de cobre (malaquita), en las cuales es más difícil adsorber colectores y posteriormente concentrar. Es por lo que es importante emplear reactivos como ( $\text{Na}_2\text{S}$  o  $\text{NaHS}$  por ejemplo), que promuevan la adsorción de colectores del tipo sulfidrilos sobre menas de malaquita para su posterior flotación.

La realización de pruebas de Potencial zeta y su comprobación por vía de flotación en celda Hallimond, darán pauta para las condiciones necesarias para la realización de una flotación efectiva de malaquita por medio de sulfuración.





## Hipótesis

*La formación de pseudosulfuros en la superficie de un mineral de malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) podrá coadyuvar a la adsorción de colectores sulfidriilo para su posterior flotación.*

## Objetivos

- a) Determinar las condiciones adecuadas de sulfuración que permitan adsorber xantato isopropílico de sodio sobre malaquita, a través de estudios de potencial zeta.
  
- b) Obtener las condiciones de máxima flotabilidad de la malaquita a través de estudios de flotación en Celda Hallimond.





## Capítulo 1. Cobre: características, extracción, producción y usos.

La evidencia arqueológica demuestra que el cobre (derivado de chalkos, vocablo de lengua griega), fue uno de los primeros metales utilizados por los seres humanos, usado al menos 8 000 años antes de Cristo [10]. Durante la prehistoria el hombre descubrió cómo extraerlo y utilizarlo para producir adornos y utensilios con el paso de los siglos. El descubrimiento de que el cobre puede ser aleado con estaño, produciendo bronce, llevó a la Edad del Bronce alrededor del año 2 500 antes de Cristo [51].

Chipre suministró gran parte a los fenicios, griegos y romanos de sus necesidades de cobre. "Copper" se deriva del latín *Cyprium*. Los griegos de la época de Aristóteles estaban familiarizados con latón como una aleación de cobre valorado. En América del Sur, las culturas prehispánicas como la maya, la azteca e inca explotaban el cobre, además de oro y plata. Durante la Edad Media, obras de cobre y bronce florecieron en China, India y Japón.

Desde el momento en que el hombre descubrió el cobre nativo y lo incorporó a algunas actividades diarias, se convirtió en uno de los elementos metálicos más utilizados y de gran importancia en la vida humana. El cobre nativo *"tiene un color rojizo y con el oro (amarillo) y, quizás, el manganeso (rosado), son los únicos elementos metálicos que poseen una coloración diferente al tono blanco grisáceo, característico de todos los demás metales"* [37]. Ciertos minerales de cobre se distinguen por tener brillo (calcopirita), si se presenta como carbonato los colores verde y azul (malaquita y azurita). También este metal *"está presente como elemento traza en los suelos, siendo fundamental para la mayoría de los seres vivos"* [37].

Su nombre viene del vocablo latino *cuprum* que deriva de la isla de Chipre (*Cyprus*), lugar donde se extraía el metal cientos de años antes de nuestra era. Se encuentra en la naturaleza en forma sólida y por esta razón





fue uno de los primeros metales conocidos y usados por el hombre para fabricar utensilios, adornos, armas y herramientas; marcando una época en la historia antigua (Edad del Cobre).



**Figura 1.1.** Estatua de cobre del Faraón Pepi I, 2300 a. C [47].

Los descubrimientos y las invenciones relativas a la electricidad y el magnetismo de finales del siglo XVIII y principios del XIX realizados por científicos como Ampere, Faraday y Ohm, y los productos fabricados a partir de cobre, ayudó a lanzar la Revolución Industrial e impulsar el cobre en una nueva era.

Hoy en día, sigue atendiendo las necesidades de la sociedad, aunque ha estado en uso durante al menos 8 000 años [10], se siguen desarrollando aplicaciones innovadoras para dicho metal. Con el paso del tiempo su uso se ha ido incrementando a nivel mundial (y se espera crezca aún mas), especialmente en los siglos XIX y XX con el auge de la energía eléctrica [37].





## 1.1. Características del Cobre



**Figura 1.2.** Cables de cobre (color) [22].

El cobre es el elemento químico con número atómico 29 y peso atómico 63.54 g/mol, ocupa la primera posición del subgrupo IB o bien grupo 11 (junto con el oro y la plata) dentro de los metales de transición.

El núcleo de un átomo de cobre está formado por 29 protones y de 34 a 36 neutrones; se rodea por 29 electrones. Los electrones se distribuyen en la estructura con notación  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . El último y único electrón perteneciente a la capa 4s es el causante de algunas de las

propiedades físicas más importantes como la conductividad eléctrica y la estabilidad química.

### 1.1.1 Características Físicas

Las propiedades que presenta el cobre metálico dependen directamente de su pureza, éstas a su vez del tipo de procesamiento de la materia prima.

*“El cobre de alta pureza es extraordinariamente dúctil. El trabajo en frío incrementa la dureza y la resistencia a la tensión, el recocido elimina el endurecimiento”* [37]. El cobre puro también presenta buenas condiciones para trabajo en caliente (sin fragilidad) pero su resistencia a altas temperaturas es baja, *“las impurezas que causan dicha pérdida son principalmente: bismuto, antimonio, plomo, selenio y azufre. Cuando se acumulan los óxidos de dichas impurezas en los bordes de grano del cobre, provocan la fragilización”* [37].



**Tabla 1.1** Propiedades específicas del cobre [10].

<b>Propiedades Generales</b>		
<b>Densidad</b>	8.93X10 <sup>3</sup> – 8.94X10 <sup>3</sup>	Kg/m <sup>3</sup>
<b>Precio</b>	105-116	MXN/kg
<b>Fecha de primer uso</b>	8000	a. C.
<b>Propiedades mecánicas</b>		
<b>Módulo de Yong</b>	112 - 148	Gpa
<b>Límite elástico</b>	30 – 350	MPa
<b>Resistencia a la tracción</b>	100 - 400	Mpa
<b>Elongación</b>	3 - 50	% strain
<b>Dureza - Vickers</b>	44 – 180	HV
<b>Tenacidad a la fractura</b>	30 - 90	MPa.m <sup>1/2</sup>
<b>Propiedades térmicas</b>		
<b>Punto de fusión</b>	982 - 1080	°C
<b>Conductividad térmica</b>	160 - 390	W/m°C
<b>Calor específico</b>	372 - 388	J/kg °C
<b>Propiedades Eléctricas</b>		
<b>Resistencia eléctrica</b>	1.74 – 5.01	μohm.cm
<b>Propiedades ópticas</b>		
<b>Transparencia</b>	Opaco	
<b>Ecopropiedades</b>		
<b>Contenido de energía</b>	56.8 – 62.8	MJ/kg
<b>Huella de CO<sub>2</sub></b>	3.52 – 3.9	Kg/kg





### 1.1.2 Características Químicas

Aparte de pertenecer a la familia donde se encuentran el oro (Au) y la plata (Ag), el cobre tiene estados de oxidación +1 y +2. Formando compuestos de diversos colores y una excelente conductividad.

A temperatura baja es cobre II el estado más estable, pero por encima de los 800°C predomina el cobre I (importante en los procesos pirometalúrgicos). A diferencia del cobre metálico (con estructura cristalina Cúbica Centrada en las Caras y 4 en número de coordinación), el número de coordinación de los iones es seis [*“Número de coordinación: Número de átomos adyacente a los que el átomo a los que el átomo se encuentra directamente unido.”* [3]].

Se trata de un metal relativamente noble según se desprende de sus altos potenciales de reducción estándar [*“Potencial de reducción estándar: Potencial de una semireacción de reducción bajo condiciones estándar, medido con respecto al electrodo de hidrógeno estándar.”* [3]]. El cobre expuesto a condiciones de aire y temperatura ambiente se cubre de una capa delgada de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). A altas temperaturas el cobre primero forma el óxido anterior y luego el óxido cúprico.

En atmósfera seca, resiste el ataque de productos agresivos aunque presenta gran afinidad por los halógenos y el azufre. Los ácidos no oxidantes como el sulfúrico, clorhídrico y otros orgánicos diluidos, atacan mal al cobre. Este metal se ataca por oxidación, siendo soluble en ácidos oxidantes como el nítrico o el crómico; o bien se puede disolver con ácidos no oxidantes (como el sulfúrico) siempre y cuando estos contengan un *agente oxidante*, como oxígeno o peróxido de hidrógeno. El agua pura no corroe al cobre, por lo que se usan en conducciones eléctricas, por otro lado el agua de mar produce un ataque moderado [37].





## 1.2. Extracción del Cobre

Como se ha mencionado el cobre posee una importancia significativa en la vida del hombre. Diariamente a nivel mundial se obtienen miles de toneladas de este metal; dependiendo del método de obtención del cobre, este se clasifica en dos tipos:

- a) Cobre primario: es aquel que se extrae directamente de los recursos minerales que se encuentran en la corteza terrestre.
- b) Cobre secundario: es el producto que se obtiene de la fundición de la chatarra (conjunto de metal desechado).

El cobre primario se produce en cerca de 50 países, de los cuales nueve producen alrededor de 80%, cada uno con más de 500 000 toneladas por año [3]. México ocupa el lugar 10 a nivel mundial en la producción cuprífera [22], por lo cual continuación se presentan las características de algunos minerales y los procesos que se utilizan para la obtención del cobre en su forma primaria.

### 1.2.1. La minería en México y la presencia de cobre

México es sin duda un país privilegiado, cuenta con una cultura envidiable, una historia basta y recursos naturales que pocos países tienen la dicha de poseer. Entre dichos recursos, los minerales que México tiene son variados y abundantes; logrando que la actividad que en ellos se ocupa, la minería, sea una industria con presencia en 24 de sus 32 entidades, y una de las más importantes en cuanto a actividades primarias se refiere.

La minería formal construye y opera plantas de alta calidad y enfoque sustentable. Se extraen metales y minerales variados que posicionan a México en los primeros lugares a nivel mundial (Tabla 1.2).



**Tabla 1.2.** Participación de México en la producción minera mundial 2013 [22].

Metal	Lugar	Aportación (%)	Mineral	Lugar	Aportación (%)
Plata	1°	20.77	Fluorita	2°	18.51
Bismuto	2°	12.37	Wollastonita	2°	23.91
Cadmio	4°	7.48	Celestita	3°	18.37
Molibdeno	5°	4.07	Sulfato de sodio	4°	3.38
Plomo	5°	4.07	Diatomita	5°	3.95
Zinc	6°	4.44	Sal	6°	3.59
Oro	8°	3.61	Barita	8°	1.47
Cobre	10°	2.68	Grafito	8°	0.67

**Tabla 1.3.** Principales municipios productores de cobre durante 2013 [22].

Lugar	Municipio	Producción (%)
1	Cananea, Son.	40.6
2	Nacozari de García, Son.	25.2
3	Alamos, Son.	6.3
4	Morelos, Zac.	5.1
5	Santa Cruz, Son.	4.8
6	Villa de la Paz, SLP.	4.4
7	Mazapil, Zac.	2.9
8	Sombrerete, Zac.	1.5
9	Santa Bárbara, Chiu.	1.3
10	Arcelia, Guer.	1.1





Como se observa en la Tabla 1.2, México tiene una presencia destacada en la minería, esto si se toma en cuenta lo que actualmente se produce, ya que con el paso de los años y el inicio de proyectos, o bien, con el aumento de producción de algunas plantas ya existentes, se van escalando peldaños o se aparece en peldaños en los cuales México no figuraba.

### 1.2.2. Minerales de Cobre

El cobre puro, es difícil de encontrarse en la naturaleza como tal, ya que este metal se combina con elementos para formar una amplia gama de minerales, de los cuales se han identificado más de 150 especies [3] que contienen cobre, pero muy pocos de ellos se encuentran en México y son de importancia económica, siendo la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) el mineral más importante. En la Tabla 1.4 se observan los minerales más destacados (por su rentabilidad económica).

La mayoría de los minerales de cobre se presentan en la corteza terrestre como sulfuros o sulfuros complejos, menas oxidadas y asociados a otros sulfuros metálicos (sulfuros complejos, masivos o polimetálicos). Así pues según Llorente [27]; *“se pueden agrupar en cuatro grupos, de acuerdo a su composición química”* (Tabla 1.5).

Para el caso de los minerales del grupo de los sulfuros, todas las especies mineralógicas se encuentran asociadas en mayor o menor proporción con pirita y a veces con sulfuros dobles de antimonio (Sb) y arsénico (As). Por su parte los minerales óxidos se presentan generalmente en forma de carbonatos, óxidos, hidroxil-silicatos y sulfatos (asociando con la Tabla 1.4). La azurita, malaquita, crisocola y cuprita son los que tienen importancia industrial. En el grupo III se encuentran asociaciones de sulfuros primarios con sulfuros metálicos, como la pirita, galena y blenda; lo cual dificulta su tratamiento de obtención. Finalmente el





grupo IV incluye minerales combinados de óxidos y sulfuros, lo cuales requieren procesos mixtos muy específicos.

**Tabla 1.4.** Principales minerales de cobre [40].

Tipo	Minerales comunes	Formula química	%Cu teórico
<b>Sulfuros minerales primarios (sulfuros hipogénicos)</b>	calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	34.2
	bomita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63.3
<b>Minerales secundarios (sulfuros supergénicos)</b>	calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$	79.9
	covelita	$\text{CuS}$	66.5
<b>Cobre nativo</b>	metal	$\text{Cu}^\circ$	100
<b>Carbonatos</b>	malaquita	$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5
	azurita	$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	55.3
<b>Hidroxi-silicatos</b>	crisocola	$\text{CuOSiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2
<b>Hidroxi-cloruros</b>	atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	59.5
<b>Óxidos</b>	cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	88.8
	tenorita	$\text{CuO}$	79.9
<b>Sulfatos</b>	antlerita	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	53.7
	brocantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2





**Tabla 1.5.** Clasificación de los minerales de acuerdo a su composición mineralógica [27].

Mineral	Composición	%Cu
<b>I. Sulfuros</b>		
<b>a) Simples</b>		
<b>Calcocita</b>	$\text{Cu}_2\text{S}$	79.86
<b>covelita</b>	$\text{CuS}$	66.48
<b>b) Dobles (Cu/Fe)</b>		
<b>Bornita</b>	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63.33
<b>Calcopirita</b>	$\text{CuFeS}_2$	34.64
<b>c) Dobles(Cu/As-Sb)</b>		
<b>enargita</b>	$\text{Cu}_2\text{AsS}_4$	48.42
<b>tetraedrita</b>	$\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$	52.07
<b>estannita</b>	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	29.58
<b>II. Oxidados</b>		
<b>cuprita</b>	$\text{Cu}_2\text{O}$	88.82
<b>tenorita</b>	$\text{CuO}$	79.70
<b>azurita</b>		
<b>malaquita</b>	$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	55.30
<b>crisocola</b>		
<b>diaptasa</b>	$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	57.60
<b>brocantita</b>		
<b>calcantita</b>	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.10
<b>antlerita</b>		
<b>atacamita</b>	$\text{CuSiO}_3\text{H}_2\text{O}$	57.90
<b>cobre metálico</b>	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.20
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.14
	$3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53.76
	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	59.50
	$\text{Cu}$	
<b>III. Sulfuros complejos</b>	(Fe-Cu-Pb-Zn)	
<b>IV. Mixtos</b>	Óxidos - Sulfuros	





### 1.2.2.1 Malaquita

Como se puede observar en las Tablas 1.4 y 1.5, la mayor parte del cobre del mundo se obtiene de los sulfuros y óxidos minerales, entre dichos minerales importantes se encuentra la *Malaquita* –  $Cu_2CO_3(OH)_2$  (*Carbonato verde de cobre*). La malaquita es un mineral de cobre que se reconoce por su color verde, se distingue de otros por su efervescencia con ácidos, es una mena común de cobre que ocurre típicamente en la zona de oxidación de los depósitos de cobre, en las que está asociada con otras menas de dicho metal. Por ejemplo, se encuentra generalmente asociado con la azurita (mezclados), formando la gema comercial conocida como “Azure- Malaquita”, ambos minerales tienen la misma composición en cuanto a elementos se refiere (Ver Tabla 1.5), lo que las diferencias radican en su estructura y acomodo.

Tiene diferentes formas de presentarse, por ejemplo:

- a) Presentación anillada: ejemplares densos, cortados y pulidos para lograr su hermoso colorido. Los anillos pueden ser concéntricos o dispersos, lo cual le da una belleza.
- b) Presentación en bandas: se pule y ha sido utilizada en adornos y joyas. Cuando se encuentra en piezas de gran tamaño, la variedad de bandas la hacen preciosa.
- c) Presentación estalactítica: sus agujas fibrosas la hacen única y hermosa.

Este mineral de cobre se encuentra en muchas localidades alrededor del mundo, los primeros registros de malaquita son de los montes Urales de Rusia, donde se utilizaba como ornamento. En África los principales depósitos se encuentran en Katanga (Shaba), Kolwezi (Congo), donde las formas de la malaquita son tan extrañas y variadas; otras minas en dicho continente se encuentran en Emke (Ogonja, Namibia) y Touissit y Kerrouchene en Marruecos. En Australia las localidades de Burra Burra, Sir Dominick al Sur; Rum Jungle, Betchelor al Norte.





**Figura 1.3.** Malaquita en diferentes formas minerales [48].

Por otro lado en Asia, están China y su mina Shilu, Yangchun en la provincia de Guangdong. En Europa Chessy de Francia; y finalmente en América se encuentran Seabra en Brasil y en México el Boleo y Cananea. El productor más prolífico de malaquita es el estado de Arizona en EE.UU, donde sus minerales son bien conocidos por los coleccionistas; esto por mencionar algunas minas donde está presente dicho mineral [48].

Por lo anterior, es de notar que es un mineral de cobre abundante en la corteza terrestre; si está en estado puro su extracción hidrometalúrgica es sencilla y económica; pero si se encuentra asociada a otros metales, con o sin presencia de cobre, dificultan su extracción; por lo cual se buscan otras vías de beneficio para la malaquita.





### 1.2.3. Extracción de cobre: concentración

Para la obtención del cobre a partir de sus minerales, son necesarios diferentes tipos de procesos. En primer lugar se encuentran todos aquellos procesos de explotación de la mina y la extracción de menas de la misma; posteriormente todos los procesos de reducción de tamaño; de piezas minerales de un par de metros de longitud hasta llegar a prácticamente polvo de dichos minerales, los cuales tendrán finalmente milímetros y hasta micrómetros de grosor.

Lo anterior con la ayuda de los diferentes equipos: trituradoras y molinos, en sus diferentes presentaciones, los cuales dependerán directamente del tamaño y tipo del mineral en extracción. El objetivo de la reducción de tamaño de las menas es liberar los valores de materiales estériles (llamados ganga) y posteriormente concentrar dichos valores con leyes y recuperaciones elevadas, de una manera rentable.

Posterior a ello vienen los procesos de concentración, los cuales aprovechan la diferencia de densidad entre el material de interés (cobre, en este caso) y la ganga. Estos procesos varían, dependiendo de la naturaleza del mineral o bien de los minerales que se asocien al que es el de interés; para los minerales de cobre más abundantes (los sulfuros), como la calcopirita, se utiliza la flotación.

*“...La flotación implica la captura de partículas minerales por las burbujas pequeñas en una suspensión, seguido de su flotación a la superficie de la solución, donde se recogen en una espuma.*

*Finalmente el mineral triturado se agita en agua con la adición de aire. Se añaden diversos productos químicos para hacer que las partículas minerales seleccionados hidrófobo y eventualmente se adhieren a la burbuja de aire o gas que llevan estas partículas minerales en una espuma” [4].*

Después de los procesos realizados en cuanto a mina y procesos físicos de concentración se refiere, se tienen diversos productos: uno o varios concentrados que contienen metales que se pueden extraer, y por otro lado a ganga, la cual





normalmente no tiene valor. En el caso del concentrado de cobre obtenido por estos procesos de concentración se someten a métodos de reacción química para ir obteniendo el cobre; estos métodos son vía pirometalurgia o bien vía hidrometalurgia.

#### 1.2.4. Extracción vía: Pirometalurgia

La pirometalurgia es una parte de la metalurgia extractiva, en la cual se emplean procesos para extraer o refinar metales utilizando calor (elevadas temperaturas), como en el caso de la fundición. Es la técnica más antigua de extracción de metales, a partir de sus menas o después de ser concentradas.

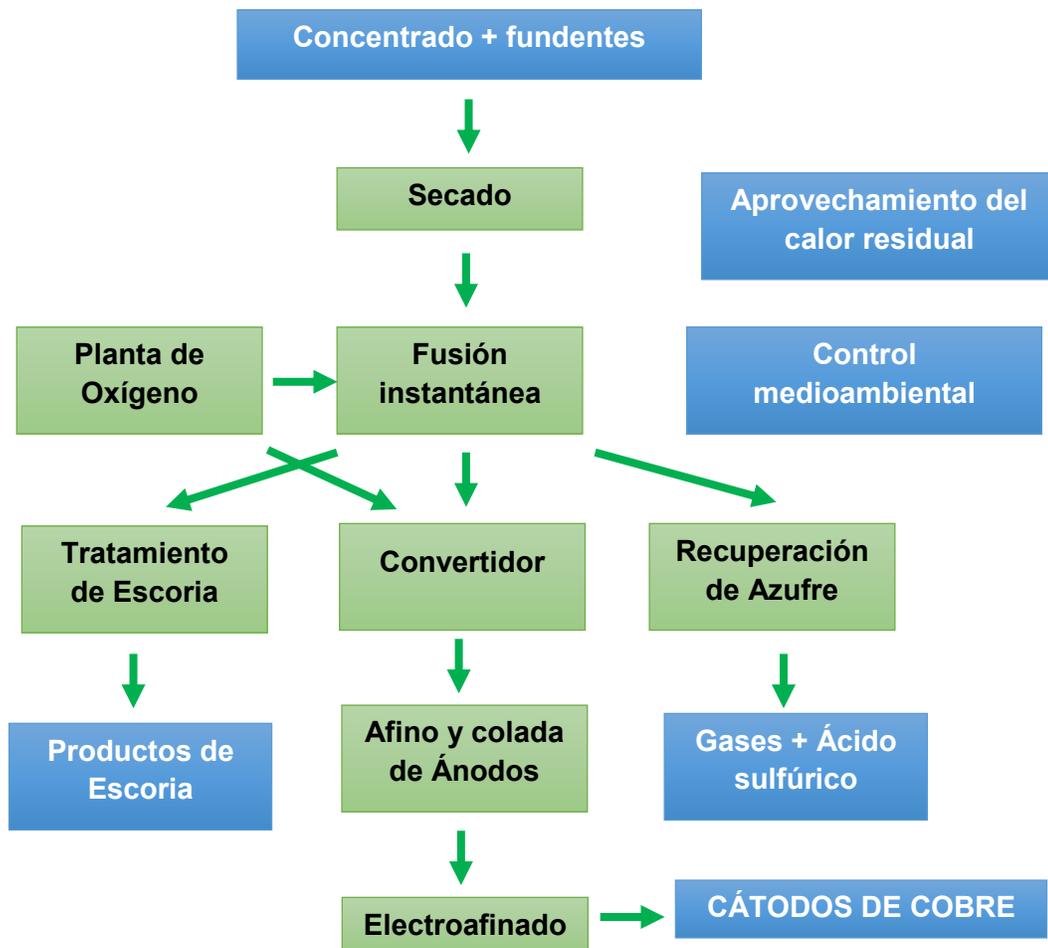


Figura 1.4. Esquema del proceso pirometalúrgico para la producción de cobre [25]





En el caso del cobre sus concentrados son sulfuros, que después de la flotación tienen entre 20 y 45% de cobre, los otros componentes son azufre y el hierro, metales como oro y plata e impurezas como arsénico, plomo y mercurio. El concentrado de cobre se recibe en fundición, cuya primera etapa industrial es el horno de fusión, donde se recupera el cobre eliminando hierro y azufre, con oxidación a una temperatura entre 1200 y 1300°C. El azufre se transforma en SO<sub>2</sub>, mientras que el hierro y el cobre permanecen en estado líquido, donde el cobre por ser más denso, se va al fondo donde se extrae, teniendo el “cobre mata” con 62% de cobre.

El “cobre mata” pasa a los convertidores, donde se somete a un proceso de una gran oxidación, logrando un producto intermedio llamado “cobre blíster” con un contenido de 99% del metal. Dicho producto pasa al horno de afinado donde incrementa su contenido hasta un 99.6% y posteriormente a la rueda de moldeo de ánodos, donde se les da forma geométrica.

La escoria que tiene normalmente un cerca de un 6% de cobre, después de tratarla en un horno eléctrico para recuperar el cobre que tienen, se enfrían y granulan para su posterior utilización. El gas SO<sub>2</sub> en el horno se utiliza para generar ácido sulfúrico.

### **1.2.5. Extracción vía: Hidrometalurgia**

A diferencia de la pirometalurgia, la hidrometalurgia es reciente, se desarrolló en el siglo pasado y no hay duda de los enormes beneficios que ha traído a la extracción de metales. La hidrometalurgia es también una rama de la metalurgia extractiva, la cual utiliza soluciones líquidas (acuosas u orgánicas). Tiene fundamento en los iones presentes en las soluciones y en las reacciones reversibles que se pueden inducir, por tanto, como resultado de los procesos hidrometalúrgicos se obtiene una solución rica en el ion de interés.





Estos procesos se operan a bajas temperaturas (entre 25 y 250°C). El punto fuerte de esta rama son las grandes variedades para extraer el metal una vez disuelto. En general los metales son extraídos por diferentes vías, la más popular es la lixiviación, la cual es una extracción sólido – líquido, donde un líquido disolvente pasa sobre un sólido pulverizado (concentrado) con la finalidad de producir la disolución de uno o más componentes solubles del sólido.

La lixiviación de minerales de cobre es un proceso que se aplica más a medida de que su tecnología ha venido incrementándose, haciéndola más eficaz y económica. Estos procesos se pueden dividir, por los solventes usados, por los procesos aplicados a minerales de alta y baja ley, así como la lixiviación “in situ”. Los procesos de precipitación también varían, se puede cementar con cobre con hierro, o bien realizarse una extracción por solventes y precipitación electrolítica.

Cuando se trata de minerales como los carbonatos se utiliza como solvente el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en concentraciones de 150 a 250 mg de ácido por litro de agua. El pH de las soluciones es de 1.0 a 1.5. El mineral puede ser previamente quebrado o molido (o si es “in situ” no requiere de procesos de conminución). La lixiviación puede realizarse en tanques, columnas, pilas o en el lugar donde el mineral se encuentra (“in situ”), con agitación o bien ayudados por gravedad, obteniendo con ello el CuSO<sub>4</sub> (sulfato de cobre).

**Tabla 1.6.** Reacciones de disolución de minerales oxidados de cobre [37]

Mineral	Reacción
Tenorita	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Cobre nativo	$2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \leftrightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Malaquita	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 3\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
Corelita	$\text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$
Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$





### 1.3. Producción de Cobre

Después del hierro y el aluminio, el cobre es el metal más producido y usado en el mundo. La producción de cobre se registra de varias formas, dependiendo de la etapa de producción que se considera, contemplando: producción minera, de fundición y refinación. *“La producción en términos de minería está en términos del contenido de cobre recuperable. La producción en cuanto a fundición se da por la producción de cobre blíster (primario y secundario). La producción de cobre refinado se mide en términos de la producción electrolítica”*. [18].

#### 1.3.1. Importaciones y exportaciones del cobre

El fuerte crecimiento de la producción minera en 2013, impulsó el aumento de la producción de refinado, contribuyendo a una reconstrucción de los inventarios y a que el precio del cobre mostrara una tendencia descendente conforme transcurría el primer semestre dicho año. Los inventarios en las bolsas de metales registraron una reducción importante en el segundo semestre, derivado de la recuperación de la demanda, de la mano de mejores condiciones económicas en países desarrollados y problemas del lado de la oferta.

El cobre, como cualquier otro bien o mercancía, se comercializa entre los productores (exportador) y los consumidores (importador). Para este caso, los países exportadores venden su producción (actual o futura) a los países que se lo soliciten, estos transforman el metal en formas o aleaciones, por lo que fabricantes pueden transformar estos en diferentes productos de uso final. En la Tabla 1.7 se muestran a los países principales en cuanto a exportación e importación de las diferentes presentaciones del cobre.

La demanda estuvo apoyada por la favorable evolución económica de Estados Unidos, la salida de la etapa de recesión de la zona Euro y la estabilización de China, sobre todo en el último trimestre de 2013. El proceso de urbanización e industrialización en naciones como China e India, continuará siendo un impulsor





importante de la demanda futura de cobre. La población conjunta de estos dos países representa 37% del total mundial, ambos cuentan con un grado de urbanización relativamente bajo, con 52% y 32%, respectivamente. La participación actual de China en el mercado global es de por lo menos 40%.

**Tabla 1.7.** Principales países exportadores e importadores de cobre (International Copper Study Group (ICSG), 2014) [24].

	Minerales de cobre		Cobre blíster y ánodos		Cobre refinado	
	Exportador	Importador	Exportador	Importador	Exportador	Importador
1	Chile	China	Chile	China	Chile	China
2	Perú	Japón	Bulgaria	Bélgica	Japón	USA
3	Australia	India	España	Australia	Australia	Alemania
4	Canadá	Rep. Corea	Bélgica	Alemania	Kazajstán	Italia
5	Indonesia	España	Países bajos	Rep. Corea	Polonia	Malasia
6	USA	Alemania	Finlandia	Canadá	China	Taiwán
7	Brasil	Bulgaria	USA	Austria	Perú	Turquía
8	España	Brasil	Armenia	Países Bajos	Malasia	Rep. Corea
9	México	Finlandia	Perú	India	India	Tailandia
10	Mongolia	Filipinas	Alemania	Suecia	Bélgica	Brasil





### 1.3.2. Reservas de cobre

La región de Latinoamérica contribuyó con aproximadamente 45% del total mundial. Chile continua siendo por mucho, la potencia número uno en este renglón. Una buena parte de los nuevos proyectos de cobre se localizan geográficamente en Latinoamérica, África, China y Mongolia; y la mayoría pertenecen a empresas reconocidas dentro de la industria.

**Tabla 1.8.** Reservas mundiales de cobre (Millones de tonelada) (Mineral Commodity Summaries. US Geological Survey (USGS), Marzo 2014) [43].

	Cobre	Reservas	% Participación	%Participación Acumulado
1	Chile	190	28	28
2	Australia	87	13	41
3	Perú	70	10	51
4	Estados Unidos	39	6	57
5	México	38	6	63
6	China	30	4	67
7	Rusia	30	4	71
8	Indonesia	28	4	75
9	Polonia	26	4	79
10	Zambia	20	3	82
11	Congo	20	3	85
12	Canadá	10	1	86
13	Kazajstán	7	1	87
	Otro Países	90	13	100
	Total Mundial	690		





Los proyectos que actualmente están en construcción o arrancaron en 2013, tienen el potencial de adicionar cerca de 2.2 millones de toneladas anuales a la producción minera global, operando a plena capacidad (CAMIMEX, Informe anual, 2014) [22].

Se tienen cuantificadas reservas de cobre por 690 millones de toneladas, las cuales resultan equivalentes a 38 años de la producción minera mundial del 2013. Los primeros cinco países de la lista, encabezada por Chile con el 28% del total, concentran casi el 63% de las reservas mundiales de este metal. México se encuentra en quinto lugar con una participación aproximada de 6% del total (Ver Tabla 1.8).

Como se ha comentado, la producción de cobre refinado presentó una ganancia relativamente pequeña en 2013 con respecto a 2012, 3-4%, cuando se compara con el fuerte incremento que reportó la producción minera; ya que algunas plantas de tratamiento presentaron problemas operativos o estuvieron sujetas a mantenimiento. Se espera que continúe la tendencia creciente de producción minera en 2014, conforme la nueva generación de proyectos se incorpora a producción y otras que ya se encuentran operando avanzan hacia alcanzar su capacidad comercial, anticipando un crecimiento que podría ser superior al 5% en 2014.

### **1.3.3. Producción minera de cobre en México [22].**

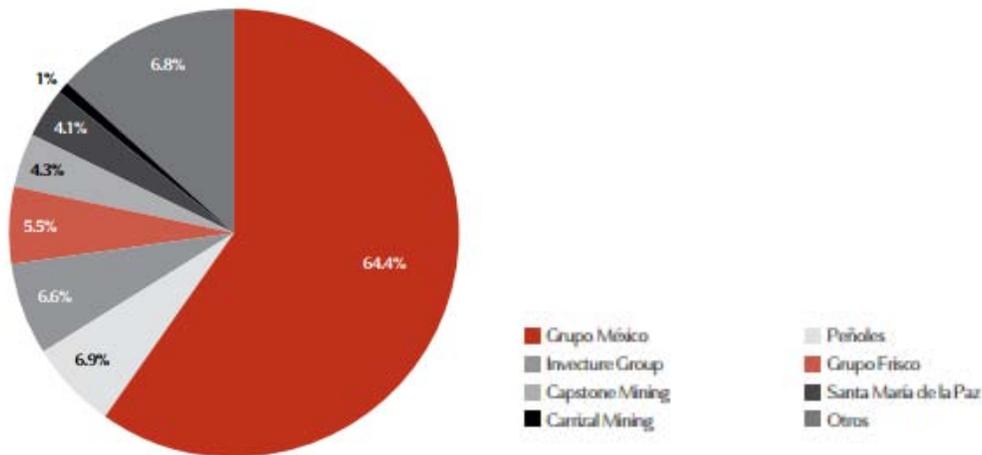
Producción Minera Nacional En México, la suspensión de operaciones en Cananea, ahora Buenavista del Cobre, redujo la producción minera nacional de cobre 43% en 2009, con relación al máximo alcanzado en 2005. A raíz de su reapertura, la producción se ha venido recuperando rápidamente, alcanzando un nuevo máximo en 2012; que representó más del doble en volumen del punto bajo registrado en 2009.





La producción nacional de cobre se concentra en el estado de Sonora; con tres cuartas partes del total, las dos principales minas nacionales productoras de este metal se localizan en este Estado, La Caridad y Buenavista del Cobre. Otras minas como Milpillas, María, Piedras Verdes y Luz del Cobre, también se ubican en esta Entidad. El estado de Zacatecas, es el siguiente en el posicionamiento a nivel nacional, teniendo una participación de un 10.5% del total, la mina polimetálica Cozamin, es la más importante en este Estado. San Luis Potosí ocupa la tercera posición de los estados productores, con una aportación del 5% del total, la compañía minera Santa María de la Paz es la unidad productora de cobre más relevante de la Entidad. Por compañía, Grupo México es líder en la producción minera de cobre en el país.

La compañía Minera y Metalúrgica del Boleo, podría posicionarse como el segundo mayor productor de México, con el arranque de su proyecto del mismo nombre, esperado a mediados de este año. A plena capacidad, esta operación podría llegar a representar 7% de la producción nacional en 2017.



**Figura 1.5.** Producción de Cobre en México por compañía en 2013 (Fuente: Informes públicos de las empresas, INEGI y estimaciones, CAMIMEX, 2014) [22].





## Capítulo 2. Sulfuración

Durante las últimas dos décadas, la industria minera ha tenido que operar bajo una serie de limitaciones entre las que se incluyen:

- ✓ Mayores costos de energía, debido principalmente al aumento de los costos de combustibles y energía.
- ✓ Una disminución general en las leyes del mineral, a menudo combinados con el aumento de la complejidad de la mineralogía
- ✓ Las crecientes restricciones ambientales que generalmente aumentan los costos.

Estas y otras cuestiones económicas, han presionado a la industria minera a buscar medios más eficientes y altamente productivos de procesamiento de minerales.



**Figura 2.1. Minerales de cobre [48]**

Muchas minas de sulfuro de cobre en el mundo, tienen reservas significativas de óxido de cobre asociados. Las técnicas tradicionales para el procesamiento de





minerales de óxido, ya sea por lixiviación (más lo que implica) o por flotación han causado muchos problemas para estas operaciones. La lixiviación requiere gastos de capital para la construcción de una planta dedicada a procesar el óxido. Hasta hace poco, la flotación de óxidos no tenía lucidez, ni valor económico. Los óxidos y silicatos son los minerales más abundantes en la corteza terrestre y su comportamiento de flotación es importante debido a su valor intrínseco y su ocurrencia común como minerales de ganga en los minerales

La flotación implica la captura de partículas minerales por las burbujas pequeñas en una suspensión, seguido de su flotación a la superficie donde se recogen en una espuma. *“Ahora bien, los minerales de sulfuro se encuentran entre los minerales más adecuados para el enriquecimiento a través de la flotación, debido a sus excelentes propiedades. La incapacidad de los minerales de sulfuro para formar enlaces de hidrógeno se considera que es la principal razón”* [4].

Como ya se mencionó, la flotación en espuma es la forma más común de la concentración de todos los minerales de sulfuro y no muy aplicable a minerales como los carbonatos de cobre (malaquita).

Generalmente los minerales de óxido de cobre no responden bien a los colectores de cobre tradicionales utilizados para los sulfuros y requieren técnicas de flotación alternativos para concentrar los óxidos de cobre. *“La sulfuración se ha investigado como una técnica para recuperar cobre a partir de mineral de óxido por flotación”* [45].

## 2.1. Descripción del proceso

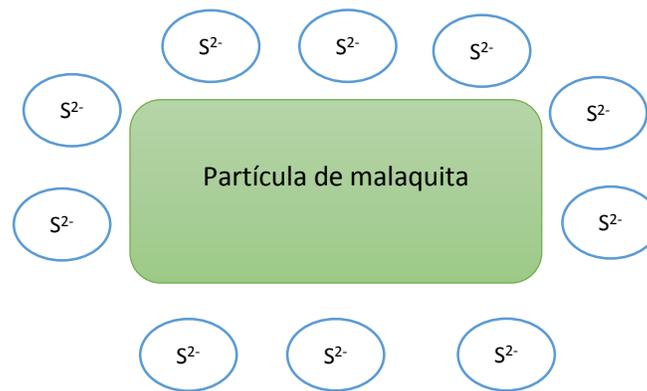
*“A diferencia de minerales de sulfuro y los pseudo-sulfuros que son naturalmente hidrófobicos, los minerales de óxido son hidrofílicos, y la superficie de los óxidos requiere modificación con sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) o hidrosulfuro de sodio ( $\text{NaSH}$ ), mediante la adsorción en su superficie de iones sulfuro. Los iones sulfuro*





forman un “pseudo-sulfuro” sobre la superficie del óxido, lo cual unido a la adsorción de un colector apropiado, se pueden producir de flotación” [45].

Con lo anterior, se sabe que los carbonatos tienen un comportamiento similar al de los óxidos, por lo cual necesitan de modificaciones en su superficie, las cuales se pueden iniciar con los mismos reactivos [45].



**Figura 2.2.** Creación de pseudo-sulfuro en un mineral de malaquita [45]

Un método de laboratorio basado en la cinética de flotación, que se puede utilizar para establecer la malla óptima de molienda es el análisis de liberación; se basa en el entendimiento de que cuando un mineral está en su tamaño óptimo, obteniendo la mejor respuesta a la flotación. El logro de esta condición se indica principalmente por la tasa de flotación al alcanzar un máximo [7].

La separación de elementos flotantes de los no flotantes, es una etapa donde el material flotante se separa de elementos que no lo son, hasta que la espuma se ha vuelto estéril (sin valores). Esto es seguido por una etapa de limpieza para eliminar la ganga.





### 2.1.1. Proceso de Sulfuración

Este proceso se aplicó por primera vez en los minerales de carbonato de plomo y actualmente es el método más utilizado para flotar los minerales de óxido de cobre. Ofrece ventaja sobre otros procesos (como el proceso donde se utiliza ácido graso), ya que es más selectivo y no se limita a ciertos tipos de minerales en la ganga [7].

Los agentes de sulfuración, tales como sulfuro de sodio o hidrosulfuro de sodio se añadieron a los sistemas de flotación en dosis pequeñas con regulación manual (como otros reactivos tales como colectores, espumantes y depresores).

Todos emplean múltiples etapas de adición del agente de sulfuración junto con los colectores de tipo xantato como isopropilo, isobutilo y, *“más recientemente, alil-n-amil-xantato mejor conocido bajo el nombre comercial aeropromoter 3302 (un producto de Cyanamid)”* [2]

La sulfuración se ha practicado con éxito pero tiene varios inconvenientes [23], que incluyen:

- Dificultad para controlar el grado del agente de sulfuración (Sulphidising). El control de la dosificación es crucial ya que bajo dicho agente, puede dar lugar a la ineficiencia sulfidizadora; y sobrepasarlo dar lugar a la depresión del mineral valioso.
- Las diferentes respuestas de los diferentes minerales de óxido de sulfatación.
- El tema de olores asociados con agentes sulfidizantes.

Las pruebas han demostrado que los procedimientos alternativos deben ser investigados para la flotación de otros minerales. La base sería centrarse en todos los minerales de cobre flotables, como los carbonatos (entre ellos la malaquita), utilizando sulfuración de varias etapas. El efecto de la temperatura necesita ser investigado en detalle, así como muchas otras variables, para determinar si la relación entre la dosis y otros factores durante la sulfuración afecta al proceso [7].





Unido a lo anterior está *“la gran importancia del proceso de flotación por espuma para la economía de todo el mundo industrial”* [1]. Sin el desarrollo de la flotación muchos metales conocidos y materias primas inorgánicas serían extremadamente escaso y costoso, porque sólo las menas de alto grado podrían ser procesados por métodos físicos y mecánicos simples. De ahí la importancia de la flotación, y su continua expansión a otros minerales, como lo son los carbonatos de cobre o minerales de baja ley.

## 2.2. Reactivos utilizados

En la literatura, se habla de sulfuración cuando ocurre la interacción de iones sulfuro con la superficie del mineral; y para dicho tratamiento se especifican dos en particular, que cumplen con la función.

En la metalurgia del cobre los minerales sulfurados han sido extensamente estudiados, y se han propuesto diferentes procesos para su beneficio. Mientras los procesos hidrometalúrgicos demoran días en completarse, la recuperación de cobre mediante flotación requiere de pocos minutos. De ahí la importancia de recuperar primero los óxidos para lixiviarlos con mayor efectividad.

Por otra parte, *“los mayores éxitos con minerales oxidados superficialmente se logran empleando sulfuración mediante la adición de diferentes reactivos que aportan iones  $S^{2-}$  y  $SH^-$ . El rol de estos iones es modificar completamente la naturaleza físico-química de su estructura superficial, permitiendo la adsorción de colectores en ella, y su posterior flotación. El proceso ha sido estudiado y aplicado en medio básico (pH 10) región en que los iones  $S^{2-}$  y  $SH^-$  presentan una mayor estabilidad”* [2]. Además de controlar el pH, es importante tener un control sobre el potencial de la pulpa ya que experiencias empíricas desarrolladas han demostrado que la flotación se realiza solamente dentro de ciertos límites. Estos límites pueden ser amplios o estrechos y ligeramente diferente para cada mineral.





### **2.2.1. Hidrosulfuro de Sodio (NaSH) [2]**

Se usa el sulfhidrato de sodio (NaSH) como un agente para activar las especies como carbonatos en la flotación de sulfuros de cobre. Existen antecedentes técnicos en la industria de que las condiciones, dosis de adición y los puntos de adición óptimos del sulfhidrato de sodio varían según la especie mineralógica a procesar.

Las investigaciones en los últimos años, se han centrado en el estudio de los mecanismos de flotación de sulfuros de cobre, pero no en su activación cuando estos presentan alteraciones superficiales.

Se ha visto que en la industria se ha tenido pérdida de recuperación por presencia de sulfuros oxidados superficialmente. El origen para esta alteración no ha sido bien definido, siendo las posibles causas: aguas fuertemente oxidantes en la mina, oxidación en el acopio y/o sectores de almacenamiento.

Es el reactivo que reviste mayor importancia para la minería nacional. En el año 2006, aproximadamente el 95% del producto usado en el país provenía de importaciones [17], generando en la minería una gran dependencia del mercado externo.

### **2.2.2. Sulfuro de Sodio (Na<sub>2</sub>S)**

En el proceso de flotación de minerales oxidados es necesaria una etapa de pre-tratamiento del mineral a flotar, denominada "Etapa de Sulfuración", en la cual se añade a la pulpa mineral un reactivo denominado sulfuro de Sodio (Na<sub>2</sub>S), el cual produce un efecto de recubrimiento superficial sobre la partícula de mineral oxidado, dándole momentáneamente un carácter de sulfuro favoreciendo así su flotación, este reactivo se produce en forma de escamas sólidas, y por tanto no se utiliza casi nunca al estado natural, por lo que se preparan soluciones madre al 10 o 20% en peso de acuerdo a la etapa donde es necesario aplicar.





Los hidrofobización de la galena (por ejemplo) considerando la influencia del oxígeno en la superficie mineral (metales nativos y sulfuros puros son hidrofílicos) es de acuerdo a la oxidación superficial convirtiéndose en sulfatos, sulfitos o tiosulfatos, se sustituyen por carbonatos y se agrega xantato el cual es más estable [48].

El objetivo principal del proceso de sulfurización es convertir la superficie de los minerales oxidados en sulfuro de plomo, dando como resultado una superficie menos hidrofílica, mediante la adsorción química del ion sulfuro. Como el ion sulfuro tiene un radio relativamente grande, no presenta enlace hidrógeno y la superficie sulfidizada se hidrata menos que los carbonatos y sulfatos, además el agente sulfidizante precipita como sulfuro los iones metálicos en solución, reduciendo el consumo de colector durante la flotación.

Las reacciones de sulfatación comúnmente se llevan a cabo en medio alcalino, donde la especie predominante del ion sulfuro es el ion bisulfuro ( $\text{SH}^-$ ), puesto que en soluciones alcalinas, las superficies minerales presentan un alto grado de hidratación [2].

El efecto benéfico que se obtiene con la sulfatación puede volverse totalmente adverso, cuando el ion sulfuro no se agrega en óptimas cantidades: un exceso actuará como depresor, como lo hace con los sulfuros durante la flotación.

El reactivo más usado es el sulfuro de sodio (para la galena), en contacto con el agua se hidroliza, por lo que la reacción de disociación del  $\text{Na}_2\text{S}$  introduce iones  $\text{OH}^-$  produciendo alcalinidad, por otro lado los iones hidrosulfito  $\text{SH}^-$  y sulfuro  $\text{S}^{2-}$  son los agentes activos que actúan sobre las superficies de los minerales oxidados [48].

Para complementar lo presentado en el presente capítulo, se debe mencionar que la malaquita tiene reacción con ácidos como el sulfúrico presentando la siguiente reacción:





En la reacción A se observa el efecto efervescente característico de la malaquita, en la cual se crea una solución de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) y se desprende  $\text{CO}_2$ ; por otra parte debido a su carácter básico del mineral la reacción también involucra una neutralización, desprendiendo agua. Por dicha razón el carbonato verde de cobre no reacciona con agentes básicos.

Al agregar el agente de sulfuración y este ser una básico, no existe una reacción química significativa (lo cual no significa que exista un cambio nulo). El  $\text{Na}_2\text{S}$  se disuelve en el agua con mayor facilidad desprendiendo iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{S}^{2-}$ , proporcionando los iones sulfuros que se adsorben a la superficie del mineral de malaquita.





## Capítulo 3. Potencial Zeta

Para entender con mayor claridad este capítulo y lo que en él se menciona, es necesario tener presentes dos conceptos, expresados a continuación:

- **Coloides:** son mezclas que se dan a escala microscópica, en donde las partículas de una o más sustancias se dispersan (fase dispersa) en otra sustancia llamada medio dispersor o fase dispersante). Las partículas de la fase dispersa son suficientemente grandes como para dispersar la luz (este efecto óptico se conoce como Efecto Tyndall), pero demasiado pequeñas como para precipitar [32].
- **Potencial eléctrico:** o potencial electrostático en un punto, es el trabajo que debe realizar un campo electrostático para mover una carga desde dicho punto hasta algún punto de referencia. Sólo se puede definir para un campo estático producido por cargas [3].

### 3.1. Origen y Naturaleza de las cargas

Las burbujas, las gotas y los sólidos suspendidos en un líquido, incluidas las partículas coloidales, se desplazan en un bloque bajo la acción de un campo eléctrico, es decir, están cargadas eléctricamente, destacando tres características: conductividad total, fenómeno electrocinético (relación existente entre el movimiento y la carga) y la rapidez de migración.

La carga electrocinética guarda poca o ninguna relación con la carga de los electrodos ordinarios. La electrización puede derivar de la disociación de las moléculas superficiales. Contrariamente también pueden deberse a la disociación de moléculas adsorbidas sobre la superficie.





La carga de las partículas puede deberse a dos fenómenos distintos. El primero de dichos fenómenos establece que “*la carga de estas proviene de la tendencia de la partícula dispersa a adsorber sobre su superficie a determinados iones existentes en el líquido inter-micelar; correspondiendo la carga de la partícula al de los iones adsorbidos preferencialmente*” [45]. En el otro caso, “*la sustancia dispersa tiende a ionizarse y las partículas dispersadas se comportan como iones gigantes*” [45] (como los jabones). Con base en lo mencionado, “*la mayor parte de las partículas coloidales se encuentran cargadas negativamente*” [30].

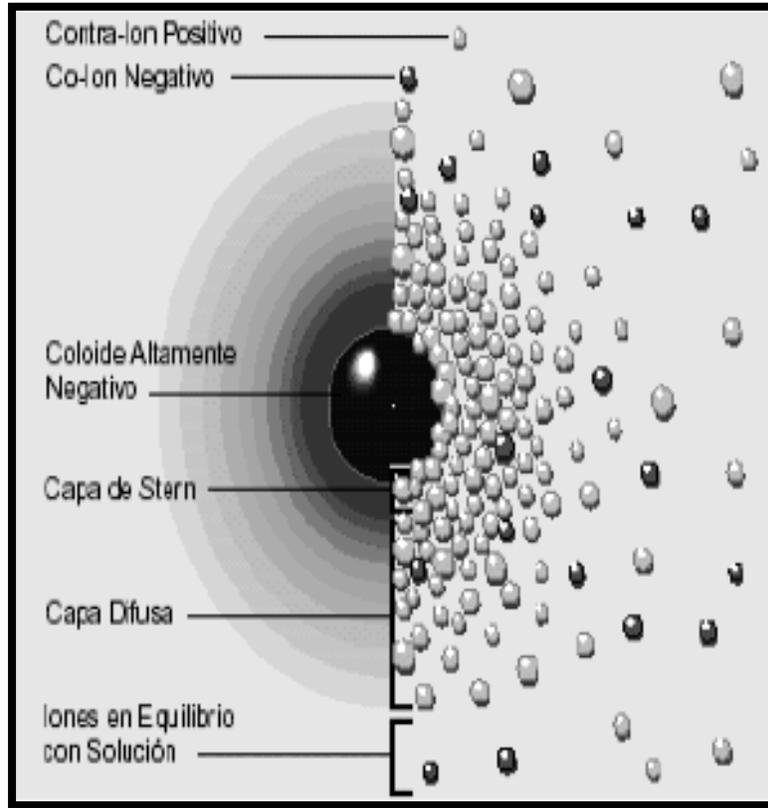
### 3.2. La doble capa de Helmholtz.

En esta teoría, la interface de cualquier fase en contacto con líquido establece una doble capa eléctrica. En el caso de las suspensiones coloidales, las partículas dispersas están envueltas por una película de iones adsorbidos sobre su superficie. La que a su vez está envuelta de una capa iónica exterior formada por iones de signo contrario contenidos en el líquido intermicelar, cuya carga eléctrica equilibra a la respectiva carga de las partículas.

Al aplicarse un campo eléctrico en el seno de la suspensión coloidal, la película iónica interna se desplazaría hacia el electrodo del signo contrario, arrastrando consigo a la partícula; mientras que los iones de la película exterior se moverían en sentido contrario. Se denomina *potencial electrocinético* [36] al potencial eléctrico formado por la doble capa.

El modelo de la “doble capa” [50] se emplea para visualizar la proximidad del coloide cargado y explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. En primer lugar el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado *contra-ion*) en la solución, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern*.





**Figura 3.1.** Explicación de las capas participantes en el potencial zeta [50]

La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la *doble capa*.

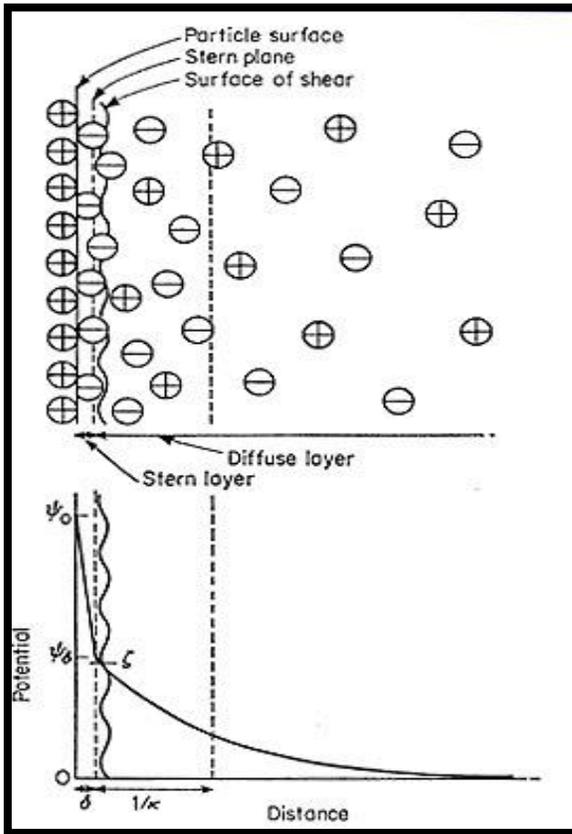
### 3.3. Medición de la carga [28]

Un método eficaz para medir la carga consiste en aplicar un campo eléctrico a la suspensión y medir que tan rápido se mueven las partículas como resultado del mismo. Ese proceso se llama electroforesis.





El potencial electrostático cerca de la superficie de la partícula, cambia muy rápidamente de valor en la superficie a través de la primera capa de contraiones y luego cambia casi de manera exponencial a través de la capa difusa (ver Figura 4.3). La unión entre las cargas de la capa envolvente y la capa difusa se caracteriza



de nuevo por la línea discontinua. Esta superficie, que separa la carga estática de la carga difusa alrededor de la partícula, se llama *superficie de cizalladura* o *superficie de deslizamiento*. El potencial electrostático presente en dicha superficie, se le llama potencial zeta y es el potencial que se cuantifica al medir la velocidad de las partículas en un campo eléctrico. La velocidad (en metros / segundo) para una intensidad de campo de la unidad (1 voltio por metro) se llama movilidad electroforética [36].

**Figura 3.2.** Comportamiento del potencial electrostático en una superficie [45].

En términos generales, cuanto mayor sea el valor absoluto del potencial zeta, más estable el sistema será. Eso significa que estará en mejores condiciones para resistir adiciones de sal (que de otro modo podrían desestabilizar) o cual quiera que sea el reactivo químico. También suelen mostrar una menor viscosidad. Por otro lado, si se quiere separar las partículas y eliminarlas del fluido circundante, se debe reducir la magnitud del potencial zeta (Tabla 3.1).



**Tabla 3.1.** Comportamiento según los valores de Potencial Zeta [46]

Potencial Zeta [mV]	Comportamiento de Estabilidad del coloide
De 0 a $\pm 5$	Coagulación Rápida o floculación
De $\pm 10$ a $\pm 30$	Incipiente inestabilidad
De $\pm 30$ a $\pm 40$	Estabilidad Moderada
De $\pm 40$ a $\pm 60$	Estabilidad Buena
Más de $\pm 61$	Estabilidad Excelente

Según lo mencionado, las partículas coloidales se desplazan con la aplicación de un campo eléctrico. Este fenómeno se denomina electroforesis, también llamado “cataforesis” o “anaforesis”; según el sentido de la migración de las partículas [44].

La electroforesis es un fenómeno característico de los sistemas dispersos, presentándose en forma muy notable en las emulsiones. Los estudios han indicado que en presencia de algunas partículas los sistemas dispersos tienden a moverse hacia el cátodo; mientras que si se hace actuar el campo en un sistema constituido por pequeñas burbujas, se desplazan hacia el ánodo.

### 3.4. Potencial Electrocinético o Potencial Zeta

El potencial Zeta (también llamado potencial electrocinético [21]) “es un parámetro electrostático importante de las partículas suspendidas en un medio acuoso, como un índice de medida que evalúa la estabilidad de las dispersiones coloidales acuosas con respecto a la agregación de partículas y las operaciones físicas posteriores como floculación, flotación y sedimentación de estas suspensiones” [49].





El potencial Zeta también se utiliza frecuentemente en discusiones de estabilidad de coloides y su valor es considerado útil en relación con la doble capa eléctrica. La doble capa es dividida en una parte compacta adyacente a la superficie y una parte difusa (como se mencionó con anterioridad en 4.2.2). En la parte difusa los iones son móviles, los contraiones son atraídos a través de la superficie y los coiones son repelidos [49]. Dicho potencial está ubicado en el límite de la capa difusa y representa la ubicación efectiva de la interface sólido-líquido.

Los fenómenos electrocinéticos se utilizan para obtener información acerca del estado eléctrico de la interface sólido-líquido. *“En particular el potencial zeta es un concepto trascendental para relacionar las cantidades medibles a nivel macroscópico con parámetros microscópicos que caracterizan el estado de los coloides”* [1].

Existe un gran número de técnicas para medir el potencial electrocinético, una de ellas es la electroforesis: este método determina el potencial ubicando partículas finas en un campo eléctrico y midiendo su movilidad utilizando un microscopio. Otras técnicas de medición del mencionado potencial como las electroacústicas son herramientas útiles para medirlo en suspensiones acuosas concentradas, el cual utiliza ondas de sonido para la generación de diferencias de potencial macroscópicas en la suspensión.

Investigadores han demostrado que no es simplemente la variación de la concentración, sino el cambio en la composición y los elementos adicionados los que crean una demanda de xantato superior (por ejemplo).

Con base a lo mencionado, el coloide negativo y su entorno cargado positivamente producen un potencial eléctrico en la solución. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern [36]. Este potencial como ya se mencionó es conocido como el potencial zeta, el cual es importante ya que puede ser medido de una manera muy simple, mientras





que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides [50].

### **3.5. La Electrocinética y el comportamiento de los coloides**

Existen muchos sistemas coloidales y la medición del potencial zeta puede ser utilizado para su mejor conocimiento y control. Entre ellos pueden incluirse complejos sistemas biológicos como la sangre o sistemas funcionales como las pinturas. Los coloides pueden ser tan espesos como una pasta o tan diluidos como las partículas que enturbian los lagos. Las suspensiones coloidales son comúnmente acuosas, aunque también pueden ser utilizadas suspensiones no acuosas.

Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie del coloide son los fenómenos electrocinéticos. Cada coloide puede tener naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas coloidales vecinas. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

### **3.6. Aplicaciones del Potencial Zeta [50]**

Por mencionar una aplicación que compete al estudio del potencial zeta, cabe señalar que tras experimentaciones en el *Zetametro* y la obtención de dicha medida en diversas soluciones coloidales a condiciones diferentes, se ha logrado separar





muchos elementos de los minerales tales como cobre, plomo, zinc y tungsteno del mineral al mezclarlos con un colector y al suspenderlos en agua. Luego se les somete a flotación. Se inyecta aire a la mezcla y el colector hace que las partículas se adhieran a las burbujas y así puedan recubrir la superficie de la burbuja.

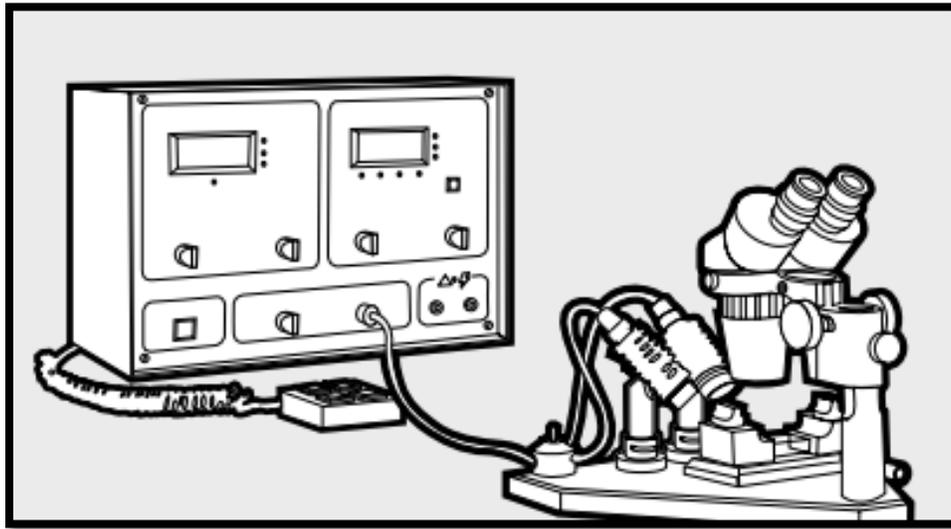
Los resultados obtenidos de potencial zeta indican la estabilidad de la capa de Stern en el coloide involucrado, cuan más negativo es el resultado obtenido en el medidor de potencial indican un coloide con una capa difusa con mayor estabilidad debida a la capa de Stern (negativa); por tanto al someter a procesos físico-químicos de separación mineral como la flotación, se lograrán mayores obtenciones en cuanto más negativo sea el valor obtenido del potencial electrocinético. Estas variaciones de potencial se deben como ya se mencionó a la adición de sustancias que modifican la superficie de las partículas y en consecuencia el comportamiento coloidal. La eficiencia de este proceso dependerá del grado de adsorción entre el colector y el mineral.

### 3.7. Zetametro

El concepto del potencial zeta fue reconocido hace más de 100 años y los instrumentos fueron inicialmente frágiles y rudimentarios, hasta que hace 30 años aproximadamente, la compañía "Zeta-Meter" [50] fue la pionera en el desarrollo de un instrumento comercial simple, confiable, preciso y de fácil manejo en lo que se refiere a la medida de la movilidad electroforética y del potencial zeta.

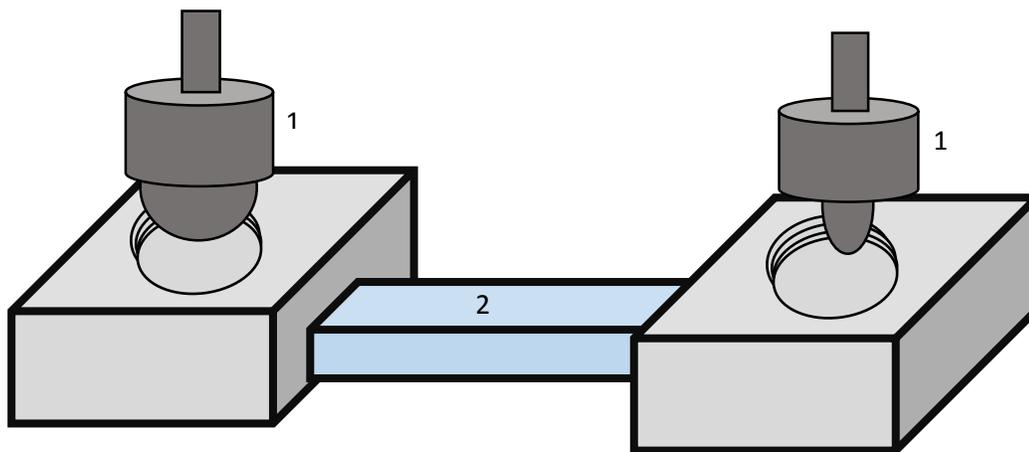
Las medidas de potencial zeta son hechas usando la técnica llamada *microelectroforésis*; en la cual, un microscopio de alta calidad es usado para observar las partículas coloidales que se encuentran dentro de una cámara llamada celda (o célula) electroforética. Dos electrodos (de tungsteno y/o platino) colocados en los extremos de la cámara son conectados a una fuente de poder, creándose un campo eléctrico que cruza la celda.





**Figura 3.3.** Diagrama del Zetametro (Manual) [50]

Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta. Dichos instrumentos miden la movilidad electroforética de las partículas, la cual es expresada como micrones/segundo por voltios/centímetro. El primer término, micrones por segundo, representa simplemente la velocidad, mientras que el segundo, voltios por centímetro, es una expresión de la fuerza eléctrica del campo.



**Figura 3.4.** Celda electroforética (1. Electroodos, 2. Coloide)





## Capítulo 4. Flotación y Celda Hallimond

La flotación es un proceso físico-químico que tiene por objetivo la separación de especies minerales, mediante de adhesión selectiva de partículas de las menas a burbujas de aire. Dicho proceso tiene tres fases: la líquida (solución), sólida (mineral) y gaseosa (aire de burbujeo); cabe señalar que es un proceso químico de mezcla de especies que no reaccionan entre ellas [29].

La flotación es sin duda una técnica muy importante y selectiva del procesamiento de minerales, que se ha ido aplicando más con el transcurso de los años en el tratamiento de toneladas de mineral cada vez más grandes y para cubrir nuevas áreas (o bien aplicarse a minerales que anteriormente no tenían aplicación por este método).

Aprovecha las diferencias en las propiedades físico-químicas de la superficie de las partículas minerales. Después del tratamiento con reactivos, la diferencia en las propiedades superficiales contenidos en la pulpa de flotación son aparentes, pero lo suficiente para que pueda existir la flotación; las burbujas de aire se deben unir a una partícula de mineral y elevarla hasta la superficie de la solución. El proceso se aplica únicamente a partículas relativamente finas, ya que si es muy grande tiende a caer de la burbuja [19].

Las burbujas de aire unen a ellas a las partículas minerales si estas desplazan agua de su superficie, lo cual únicamente sucede si el mineral repele en cierta medida al agua o es hidrofóbico. Una vez que las burbujas de aire alcancen la superficie, únicamente pueden continuar sosteniendo la partícula del mineral si forman una espuma estable; de otro modo revientan y la partícula regresa a la solución. Para alcanzar estas condiciones, es necesario usar numerosos reactivos químicos, conocidos como reactivos de flotación.

- Minerales hidrofílicos: son mojables por el agua, constituidos por: óxidos, sulfatos, silicatos, carbonatos y otros, que generalmente representan la





mayoría de los minerales estériles o ganga. Haciendo que se mojen, permanecerán en suspensión en la pulpa para finalmente hundirse.

- **Minerales hidrofóbicos:** son aquellos minerales que no son o son poco mojables por el agua, dentro de ellos tenemos: los metales nativos, sulfuros de metales o especies como el grafito, talco y otros; haciendo que se evite el mojado de las partículas minerales, estas se pueden adherir a las burbujas de aire y ascender.

Como bien se sabe **la flotabilidad** es la capacidad que tiene un cuerpo para mantenerse dentro de un fluido, es decir, un cuerpo está en flotación cuando permanece suspendido en un entorno líquido o gaseoso. Dicha flotabilidad aplicada a un mineral, aumentará con el ángulo de contacto; se dice que los minerales con alto ángulo de contacto son aerofílicos, es decir que tienen mayor afinidad por el aire que por el agua.

*“La incapacidad de los minerales de sulfuro para formar enlaces de hidrógeno se considera que es la principal razón, a diferencia del oxígeno que contiene minerales que no son fuertemente hidrófilos”[45].*

Existen diversos tipos de flotación, de entre los cuales el proceso inmerso en el tema de la tesis se encuentran:

- **Flotación inducida:** ocurre cuando se utilizan medios externos (reactivos químicos, celdas de flotación, flujo de aire) para promover la separación de las partículas que están flotando. Sucede cuando la densidad de las partículas es artificialmente disminuida o aumentada para permitir que las partículas floten.
- **Flotación selectiva o diferencial:** se lleva a cabo por la acción selectiva de los reactivos, permite obtener en un concentrado un solo mineral valioso, y por etapas se pueden obtener diferentes concentrados.





#### 4.1. Variables del proceso

La flotación es un proceso que aprovecha las diferencias en las propiedades electroquímicas de las superficies minerales. Todos los minerales son solubles en agua en cierta medida, lo que resulta en la formación de una "doble capa eléctrica" en la superficie del mineral

Sabiendo que *la pulpa* es una mezcla del mineral molido con el agua, y viene a constituir el elemento básico de la flotación ya que contiene todos los elementos que forman el mineral, algunas de las variables más importantes para el proceso se mencionan a continuación [35]:

- Granulometría: El mineral debe tener un grado de liberación adecuado.
- Tipo de reactivo(s): la eficiencia del proceso dependerá de la selección óptima de estos (colectores, espumantes y modificadores).
- Densidad de pulpa: el contenido de sólidos en la solución.
- Flujo de aire: sirve para la formación de las burbujas que se necesita en las celdas y calidad del concentrado.
- Regulación de pH: el proceso es sensible; cada mineral tiene un pH (o rango) para su flotación efectiva.
- Tiempo de residencia: depende de la cinética de flotación.
- Calidad del agua: reflejada en la calidad de flotación.
- Agitación: nos permite la formación de las espumas de aire.

#### 4.2. Reactivos de flotación

*“La clasificación moderna de los reactivos se basa en su función particular. Sobre esta base, los reactivos se dividen en colectores, espumantes, reguladores y depresores”* [46]. Varios miles de productos químicos fueron bien probados o se sugieren como reactivos de flotación. La adición de reactivos de flotación hace a las



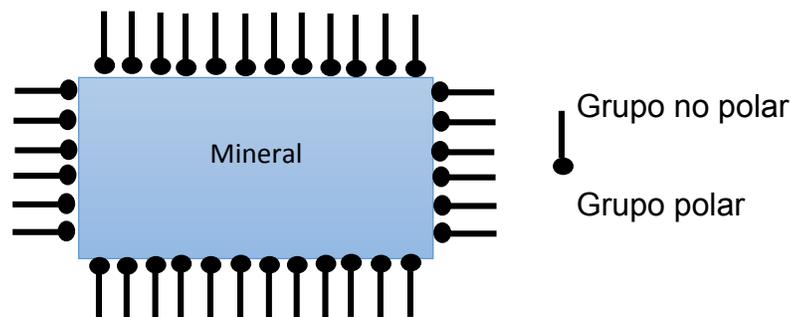


partículas minerales hidrofóbicas o bien hidrofílicas, como resultado de las interacciones iónicas e intercambios que pueden ocurrir en la doble capa.

Las partículas hidrofóbicas se adhieren a las burbujas de aire y se llevan hacia arriba a través de la suspensión a una capa de espuma que se forma en la parte superior de la celda de flotación. Esta capa de espuma es removida y por lo general se convierte en el concentrado. Por otro lado las partículas hidrofílicas permanecen en suspensión en la celda de flotación, todo esto con ayuda de los reactivos, los más destacados se mencionan a continuación.

**\* Colectores:** *“Todos los minerales se pueden clasificar en polares y no polares. Según sus características superficiales. Las superficies de los minerales no polares se caracterizan por enlaces moleculares relativamente débiles, no se unen fácilmente a los dipolos del agua y en consecuencia son hidrofóbicos, se caracterizan en este tipo los de baja flotabilidad como el azufre, carbón, diamante, grafito y talco. Para los minerales anteriores basta con la añadir aceites hidrocarburos y agentes espumantes para elevar su capacidad hidrofóbica.”* [46]

Los colectores son compuestos orgánicos (generalmente) que convierten a los minerales seleccionados en repelentes al agua por la adsorción de moléculas o iones sobre la superficie del mineral, reduciendo la estabilidad de la capa hidratada que separa la capa mineral de la burbuja de aire, hasta que se logra el contacto burbuja-partícula, por ejemplo los xantatos para los sulfuros, los ácidos grasos para los óxidos metálicos, hidróxidos y carbonatos.

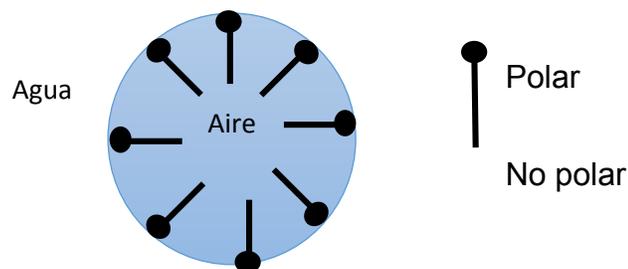


**Figura 4.1.** Acción de un colector [27]





\* **Espumantes:** “Cuando las superficies minerales se vuelven hidrofóbicas por el uso del colector. La estabilidad de la adhesión de la burbuja, especialmente en la superficie de la pulpa, depende en gran parte de la eficiencia del espumante” [40]. En el agua pura, las burbujas de aire explotarán al llegar a la superficie y cualquier partícula adherida se hundirá de nuevo. Al añadir ciertos compuestos orgánicos surfactantes, denominados espumantes, se formará una espuma estable, la cual puede entonces retirarse junto con las partículas que flotan.



**Figura 4.2.** Acción del espumante [33]

Los espumantes que se usan en flotación son reactivos orgánicos de carácter heteropolar, por lo tanto de estructura similar a los colectores, pero mientras estos últimos tienen afinidad por la interfase líquido-sólido, los espumantes la tienen por la líquido-gas. Los agentes más apropiados para realizar la espuma son: alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, aminas y nitrilos.

\* **Activadores:** “Son compuestos que hacen que la superficie del mineral responda mejor al colector. Estos reactivos alteran la naturaleza química de las superficies del mineral de tal modo que se convierten en hidrofóbicas debido a la acción futura del colector, generalmente son sales solubles que se ionizan en solución, y los iones reaccionan entonces con la superficie del mineral”. [40].

\* **Depresores:** “La depresión se usa para incrementar la selectividad de la flotación volviendo hidrofílicos a ciertos minerales y evitando su flotación” [40]. Es decir, los depresores contrarrestan a los colectores. Ejemplos típicos con los iones





cromatos, cianuro e hidrosulfuro los cuales deprimen distintos sulfuros metálicos. La función específica de los depresores es la de disminuir la flotabilidad de un mineral haciendo su superficie más hidrófila o impidiendo la adsorción de colectores que puedan hidrofilarla.

**\* Acondicionadores o Reguladores:** “Los acondicionadores son sustancias se añaden para ajustar el pH de la solución.” [40]. Otros autores los manejan como reguladores o modificadores; los cuales se usan en la flotación para modificar la acción del colector, ya sea intensificando o reduciendo el efecto repelente al agua sobre la superficie mineral y de esa manera hacen más selectiva la acción del colector hacia ciertos minerales. Los reguladores son los que ya se mencionaron: activantes, depresores y modificadores de pH.

#### 4.3. Características de las celdas de flotación

Uno de los aspectos más importantes de flotación de la espuma es la formación de una espuma en la que los minerales valiosos se conservan para su posterior actualización, esto requiere además de los aditivos de flotación, la celda adecuada con las características que controlen las variables necesarias.

Una celda de flotación, generalmente consiste en un recipiente cilíndrico (cerrado o abierto), y un agitador mecánico, montado en un eje y accionado por un motor eléctrico. Las proporciones del tanque varían ampliamente, dependiendo de la naturaleza del problema de agitación. La altura del líquido, es aproximadamente igual al diámetro del tanque. Sobre un eje suspendido desde la parte superior, va montado un agitador. El eje está accionado por un motor, conectado a veces, directamente al mismo, pero con mayor frecuencia, a través de una caja de engranajes reductores.

Según Kelly(1993) [25] aunque existan muchos diseños diferentes de máquinas de flotación, todas ellas tienen la función primaria de hacer que las





partículas que se han convertido en hidrofóbicas entren en contacto y se adhieran a las burbujas de aire, permitiendo que se eleven a la superficie y formen una espuma, la cual será removida. Para lograr su función una máquina de flotación debe:

- a) Mantener todas las partículas en suspensión: con una velocidad de ascenso mayor a la de descenso de partículas.
- b) Asegurar que las partículas que entren tengan la oportunidad de ser flotadas (todos los tamaños).
- c) Grado de aireación apropiado que dependerá del tamaño de partícula y la masa a flotarse.
- d) Promover el contacto partícula-burbuja, lo cual puede lograrse con agitación vigorosa o flujo en contracorriente.
- e) Proporcionar la altura pertinente de espumas para que estas sean removidas.

#### 4.4. Evaluación del proceso de flotación

La eficiencia de una celda de flotación se determina principalmente por:

- Tonelaje que se trata por unidad de volumen
- Calidad de los productos obtenidos y recuperaciones
- Consumo de energía eléctrica, reactivos con el fin de obtener resultados óptimos
- Gastos de operación y mantenimiento por tonelada de mineral tratado

Los índices de evaluación del proceso de flotación son los siguientes:

- Recuperación metalúrgica: es la razón entre la masa del material útil obtenido en el concentrado y la masa del material útil en la alimentación.





- Recuperación en peso: es la razón entre la masa del concentrado y la masa de la alimentación.
- Razón de concentración: es la razón entre la masa de alimentación y la masa de concentrado. En términos prácticos, se refiere a las toneladas de mineral necesarias para obtener una tonelada de concentrado.
- Razón de enriquecimiento: es la razón entre la ley del componente deseado en el concentrado y la ley del mismo componente en la alimentación.

Considerando la figura 4.3 donde se muestran los flujos de alimentación, concentrado y relave de un sistema de flotación, se tendrá:

Razón de concentración:

$$R_c = \frac{F}{C} \dots\dots\dots(\text{Ecuación 2.1})$$

Recuperación metalúrgica:

$$R_m = \frac{C_c}{F_f} \times 100 \dots\dots\dots(\text{Ecuación 2.2})$$

Haciendo el balance másico se obtiene lo siguiente:

Balance de flojos másicos:

$$F = C + T \dots\dots\dots (\text{Ecuación 2.3})$$

Balance de finos:

$$F_f = C_c + T_t \dots\dots\dots (\text{Ecuación 2.4})$$

$$T = F - C \dots\dots\dots (\text{Ecuación 2.5})$$

$$F_f = C_c + (F-C)t \dots\dots\dots (\text{Ecuación 2.6})$$

$$F_f = C_c + F_t + C_t \dots\dots\dots (\text{Ecuación 2.7})$$

$$F(f-t) = C(c-t) \dots\dots\dots (\text{Ecuación 2.8})$$

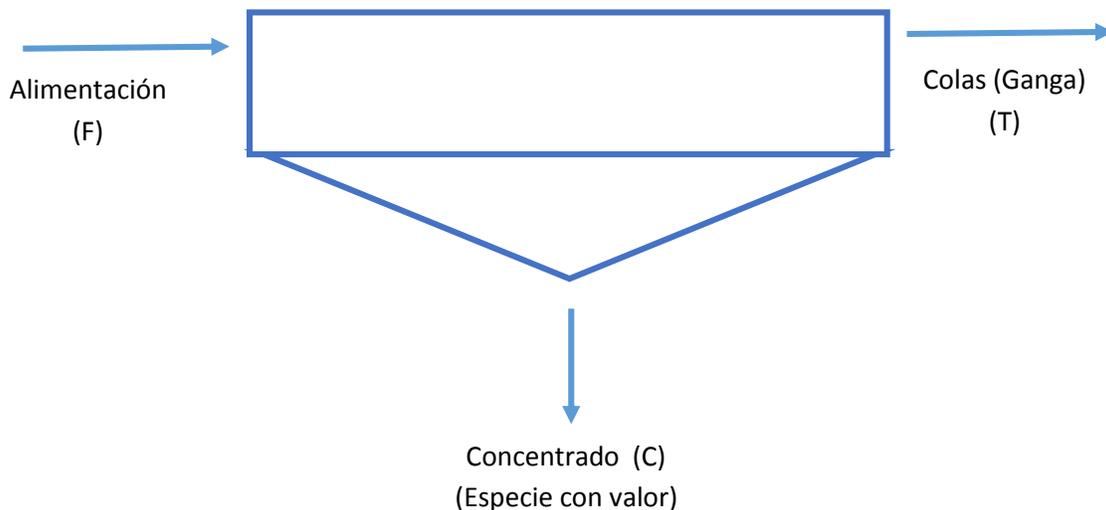




$$R_c = \frac{c-t}{f-t} \dots\dots\dots (Ecuación 2.9)$$

$$R_m = \frac{(c-t)c}{(f-t)f} \times 100 \dots\dots\dots (Ecuación 2.10)$$

Donde F, C y T son los pesos de alimentación, concentrado y cola (respectivamente), mientras que f, c y t son las leyes del componente útil en la alimentación, concentrado y relave.



**Figura 4.3.** Flujo alimentación-concentrado-colas [35]

#### 4.5. Características de la Celda Hallimond

La flotación por espuma es un método de separación de minerales suspendidos en agua, basado en la diferencia de energía superficial entre las fases en contacto (sólido-líquido-gas). Es uno de los métodos de concentración de minerales más difundido y económico. En el cual como ya se mencionó, las





características superficiales de las partículas de mineral y ganga se consiguen mediante el empleo de reactivos de flotación que pueden ser colectores, espumantes y modificadores.

Los reactivos colectores cumplen la función de hidrofobizar selectivamente la superficie de alguna especie útil o de interés; los espumantes la de crear una espuma estable sobre la pulpa que pueda soportar al mineral y los modificadores la de crear las condiciones óptimas para permitir actuar a los otros reactivos.

La eficiencia de flotación de una especie mineral depende básicamente de la calidad y cantidad de los reactivos empleados, del mineral, grado de liberación, entre otros. Para su selección se realizan pruebas en escala laboratorio, extrapolando posteriormente los resultados para su aplicación a escala piloto o industrial. Existen varios métodos para estudiar el comportamiento de los reactivos en escala laboratorio, entre ellos el uso del tubo Hallimond.

El tubo Hallimond ha sido muy utilizado en pruebas de laboratorio. Las condiciones de operación requiere poco uso de reactivos espumantes, por lo que su efecto no es estudiado; la concentración de pulpa (mezcla mineral y agua) generalmente es muy baja, alrededor del 1%. Estas condiciones hacen difícil la traslación de resultados a escalas mayores, donde las concentraciones de pulpa usuales oscilan el 30% y es imprescindible el uso de reactivos espumantes para formar el lecho de soporte de la espuma mineralizada.

A partir del producto de molienda se obtiene la muestra original destinada como cabeza para ensayos de microflotación en tubo Hallimond. Las operaciones de reducción de tamaño se caracterizan por involucrar un alto consumo de energía. La liberación se alcanza cuando se obtiene una mezcla de partículas en la cual la especie útil se encuentra libre de ganga. En la medida que decrece el tamaño de partícula aumenta el grado de liberación, pero también la generación de lamas (partículas ultrafinas) que provocan ineficiencia en el proceso de flotación.

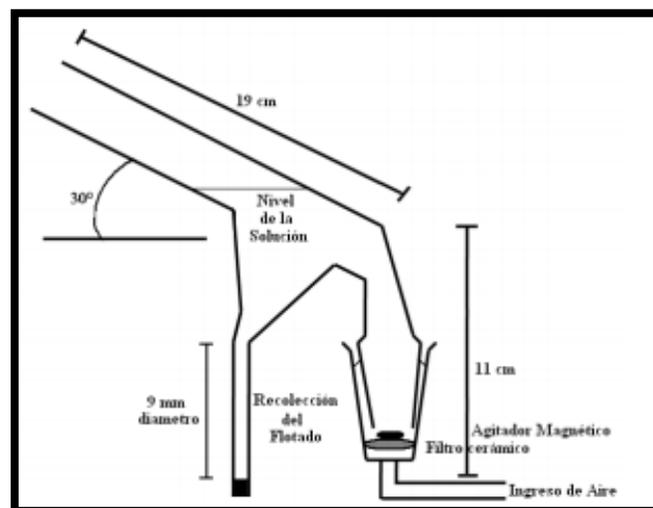




Los ensayos de microflotación se llevan a cabo en una celda de flotación tipo Hallimond, en condiciones adecuadas de pH, con un tiempo de preparación determinado y un flujo de aire establecido para cada una de las pruebas a comparar (si es necesario también se establece el gas con el cual se estará trabajando), los colectores y otros reactivos también son de mencionarse en este tipo de flotación.

El tubo Hallimond es un instrumento de vidrio que se utiliza en la microflotación y donde el mineral no sobrepasa el gramo. Es una celda de flotación neumática en miniatura para examinar muestras de mineral en condiciones rigurosamente. Este tubo tiene un uso en el muestreo de diferentes minerales, ya que permite reducir la cantidad de recursos necesarios que si se utilizara una celda convencional; además posteriormente a las pruebas en dicho instrumento se pueden reproducir a gran escala.

El tubo original de Hallimond (Hallimond, 1944) en sus diversas modificaciones, ha sido frecuentemente utilizado para la pequeña investigaciones a escala de flotación. La flotación en el tubo Hallimond suele ir acompañado de otros procesos, incluyendo la adición de reactivos y el arrastre mecánico de partículas finas.



**Figura 4.4.** Diagrama esquemático de la celda Hallimond, modificada. [28]

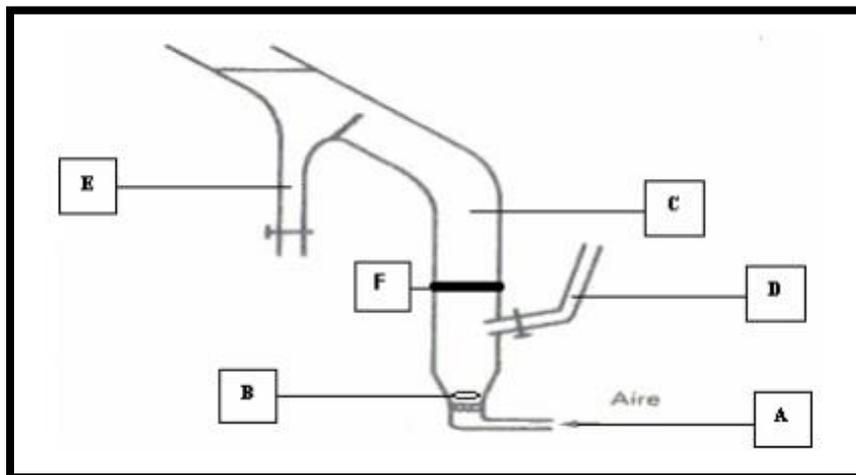




Un error en la evaluación de flotación debido a los procesos relacionados con la flotación puede eliminarse o reducirse significativamente la influencia de estos procesos sobre la verdadera flotación. Ensayos para determinar el arrastre de partículas hidrófilas en los tubos Hallimond se llevaron a cabo recientemente (Drzymala y Lekki, 1989a, b; Drzymala et al, 1992) [13].

#### 4.6. Microflotación en tubo Hallimond

El tubo de flotación Hallimond es muy apropiado para realizar estudios básicos de flotación. Su importancia radica en el hecho de que se utilizan pequeñas cantidades de muestras de mineral y reactivos, obteniéndose resultados reproducibles en celdas. En el sistema se cuenta con una entrada de aire (A) el cual pasa a través de un disco de vidrio sinterizado en el fondo de la celda. La agitación se consigue por medio de un agitador magnético (B). La muestra se coloca sobre el disco sinterizado y una parte del licor de flotación (agua y reactivos) es agregado a la muestra y el mineral se acondiciona a los reactivos, teniendo en cuenta que las pruebas tengan un tiempo de acondicionamiento y una agitación adecuados para posibilitar el contacto del mineral con el licor de flotación.



**Figura 4.5.** Esquema del tubo Hallimond. [28]





La flotación se lleva a cabo conectado el tubo de aire, teniendo en cuenta que el nivel de la celda de flotación (C) no baje para evitar un posible arrastre de partículas hidrofílicas, para lo cual se ingresa progresivamente licor de flotación al conducto (D). El tiempo de flotación se determina dependiendo de la cantidad de muestra a ser estudiada y la calidad del producto a obtener. El material flotado se recoge en el conducto diseñado para tal fin (E), el material que no flota es recogido una vez desmontada la celda (F).

Los ensayos en microcelda de flotación tubo Hallimod, se llevan a cabo para determinar las condiciones en cuanto a reactivos, tiempo de acondicionamiento, cantidad de reactivo, entre otras. Adicionalmente al tubo se utiliza un agitador y un pHmetro.

#### **4.7. Pruebas de flotación en laboratorio**

Para desarrollar un circuito de flotación para una mena específica, se deben emprender pruebas preliminares de laboratorio para determinar la selección de los reactivos y el tamaño de la planta para una producción dada, así como el diagrama de flujo y datos relacionados. Las pruebas de flotación también se llevan a cabo en menas de plantas existentes para mejorar los procedimientos y el empleo de nuevos reactivos.

Es indispensable que las pruebas se lleven a cabo sobre una mena que sea representativa, en grado químico y mineral (por abundancia) del lugar de estudio. Cabe señalar que los cuerpos minerales son variables y una muestra representativa no se aplica igualmente a todas las partes del cuerpo mineral, por lo tanto, ésta se usa para el desarrollo del procedimiento general de flotación. Para establecer las condiciones óptimas en cada caso y proporcionar datos de diseño sobre la escala total de la variación de mena, se deben realizar pruebas adicionales sobre muestras tomadas a varias áreas y profundidades, sin dejar de mencionar que sea cual sea





la variedad mineralógica del yacimiento, la flotación se centra en que resulta de interés económico a la empresa minera.

Una vez que se seleccionan las muestras representativas de la mena, es necesaria su preparación previa al proceso de flotación, lo que implica la disminución del tamaño de la mena hasta un tamaño de partícula óptimo (de liberación). La trituración se debe realizar cuidadosamente para evitar la contaminación accidental de la muestra con grasa, aceite u otros materiales previamente triturados.

El almacenamiento de las muestras trituradas es importante, ya que se debe evitar la oxidación superficial de la mena (especialmente si es sulfurada). Los sulfuros deben ensayarse tan pronto como sea posible. La molienda de las muestras en húmedo siempre se debe realizar inmediatamente antes de las pruebas de flotación para evitar la oxidación de las superficies de las superficies minerales liberadas.

El tamaño óptimo de molienda de las partículas no se debe sólo a la liberación presente en el mineral, sino también a la flotabilidad que presente. Los trabajos de prueba se llevan a cabo sobre determinados tamaños de molienda junto con las pruebas de flotación para determinar la malla de molienda, en algunos casos se necesita de molienda fina para tamaños diminutos que se acomoden y ajusten a las burbujas de flotación. *“Si el mineral flota rápidamente se puede utilizar una molienda gruesa, el concentrado subsecuente requiere una molienda para liberar aún más el mineral de la ganga, antes de llevar a cabo la flotación adicional para producir un concentrado de alto grado”.*[15]

Con frecuencia las pruebas de flotabilidad inicial se efectúan sobre las partículas liberadas de mineral, como un medio de evaluar una gama apropiada de colectores. Para saber si es efectivo se mide el ángulo de contacto o bien el grado de recuperación. Para ayudar en el estudio de esto último se realizan diversas pruebas de flotación, con métodos variables según la finalidad, los reactivos utilizados y las variables que se deseen controlar.





En la técnica del tubo Hallimond, prevalecen las condiciones dinámicas, similares a las de una celda de flotación comercial, en ella las partículas de mineral se mantienen sobre un soporte de vidrio sinterizado dentro de un tubo que contiene agua destilada y el colector bajo pruebas. Las burbujas de aire se introducen a través del tubo de vidrio sinterizado, éstas elevan cualquier partícula hidrofóbica de mineral; las burbujas revientan en la superficie del agua, permitiendo que las partículas caigan dentro del tubo selector.

#### **4.8. Variables en pruebas de laboratorio**

En la práctica las pruebas de laboratorio (sea cual sea la técnica) conviene observar algunos puntos o variables experimentales, las cuales se aplican al momento de llevar a un proyecto de nivel industrial, entre las que se encuentran:

- 1) La agitación de la pulpa debe ser bastante vigorosa para mantener a todos los sólidos en suspensión.
- 2) El acondicionamiento de reactivos con la pulpa es necesario. Este es un periodo de agitación que varía de pocos segundos hasta 30 minutos, antes de la entrada de aire, lo que permite que las superficies de las partículas minerales reaccionen con los reactivos.
- 3) Muy pequeñas cantidades de espumantes pueden tener marcados efectos y frecuentemente las adiciones del espumante por etapas son necesarias para controlar la cantidad y calidad de la espuma. Se debe tener una profundidad entre 2 y 5 centímetros de espuma para no perder el concentrado.
- 4) La densidad de la pulpa debe ser adecuada. Mientras más diluida se encuentre la pulpa, más limpia será la separación; la concentración de los reactivos también influye así como en forma económica en cuanto a la cantidad de mena utilizada.
- 5) El uso de agua destilada, ya que el agua de uso normal contiene sustancias químicas disueltas que afectan la flotación.





- 6) Controlar la adición así como la cantidad de reactivos, de acuerdo al estudio o a los resultados que se esperen.
- 7) Tiempo de flotación, temperatura del ambiente, flujo de aire y tiempo, son otros aspectos importantes a considerar.

Los aspectos mencionados se pueden controlar a nivel de prueba de laboratorio, y por ende a nivel industrial, con la finalidad de aumentar la recuperación de minerales valiosos.





## Capítulo 5. Desarrollo Experimental

### 5.1. Metodología

Para las condiciones empleadas en la experimentación realizada se conoce que se tiene un tamaño deseado “de 75  $\mu\text{m}$  utilizando el análisis de liberación...” [2]. La dosis de reactivos así como su concentración se basó en los estudios realizados para los sulfuros del mismo cobre. Según la literatura se utiliza una dosis de 120 g de colector por tonelada de mineral tratado, obteniendo recuperaciones de 90.16% de Cu.

Cabe señalar que si se tiene un buen “ajuste en las tasas de consumo de reactivos, introduciría una reducción del 10% en el consumo de colector, y una reducción del 50% en el consumo de aire (que implica ahorro de energía), lo que claramente indica una reducción significativa de los costes totales de reactivos por tonelada de mineral tratado”. [8]

En primer lugar se realizó la molienda del mineral de Malaquita en un mortero (debido a las bajas cantidades requeridas para las pruebas); cabe señalar que el mineral fue de una alta ley de malaquita. Posterior a esto se hizo un proceso de cribado, utilizando el material con el tamaño necesario para lo realizado (menores o iguales a 75  $\mu\text{m}$ ).

El presente trabajo se basó en la idea de poder crear pseudosulfuros de un mineral óxido de cobre, lo cual se realiza con la adición de NaSH o  $\text{Na}_2\text{S}$  a las soluciones del óxido (en este caso malaquita). Posteriormente se observó el efecto de la concentración del agente sulfurizante, si esta se variaba con respecto a una concentración fija de Xantato Isopropílico de Sodio (XIP).

Debemos recordar que los xantatos o xantogenatos son sales que se encuentran entre los primeros colectores orgánicos solubles en agua y de aquí que su adopción fuera inmediata y amplia. Las soluciones acuosas de los xantatos se hidrolizan, lo cual aumenta con la reducción del pH del medio (entre más ácido); mientras que las soluciones acuosas de xantatos en medios alcalinos son bastante estables (como los utilizados en la experimentación).

Con el objeto de conocer los efectos de la ausencia, presencia de agente sulfurizante y los cambios producidos en potencial, se realizó un estudio de movilidad en





un Zetametro, y los resultados se compararon posteriormente con microflotaciones realizadas en una celda de flotación Hallimond bajo las mismas condiciones, como se describe en la Tabla 6.1, donde se muestra las condiciones que se emplearon para la experimentación.

**Tabla 5.1.** Condiciones de experimentación

pH	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
7	Ausencia de reactivo	XIP* $1.5 \times 10^{-3}$ M	XIP $1.5 \times 10^{-3}$ M + $1.0 \times 10^{-4}$ M de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	XIP $1.5 \times 10^{-3}$ M + $1.5 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	XIP $1.5 \times 10^{-3}$ M + $2.0 \times 10^{-3}$ M de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
8					
9					
10					

\*Donde XIP representa al colector (Xantato Iso-Propilico), M se refiere a concentraciones molares (mol / litro); y el pH utilizado ha sido reportado en diversos artículos de investigación

Cabe señalar que la práctica más común en los experimentos que implican la determinación de las condiciones óptimas para la mayoría de los procesos metalúrgicos en la que varios factores influyen en los resultados finales de un proceso es el de una sola variable en un tiempo de aproximación. En este método, sólo la variable de proceso es manipulado en cada momento y que el resto se "mantiene constante", para el caso presente la variable es la concentración de agente sulfidizante.

Para facilitar la explicación que se presenta a continuación en cuanto a procedimiento se refiere, en las dos partes de la investigación realizada (Potencial Zeta y Flotación), se presenta el siguiente diagrama en el cual se resume la metodología empleada detallada en cada parte del procedimiento.



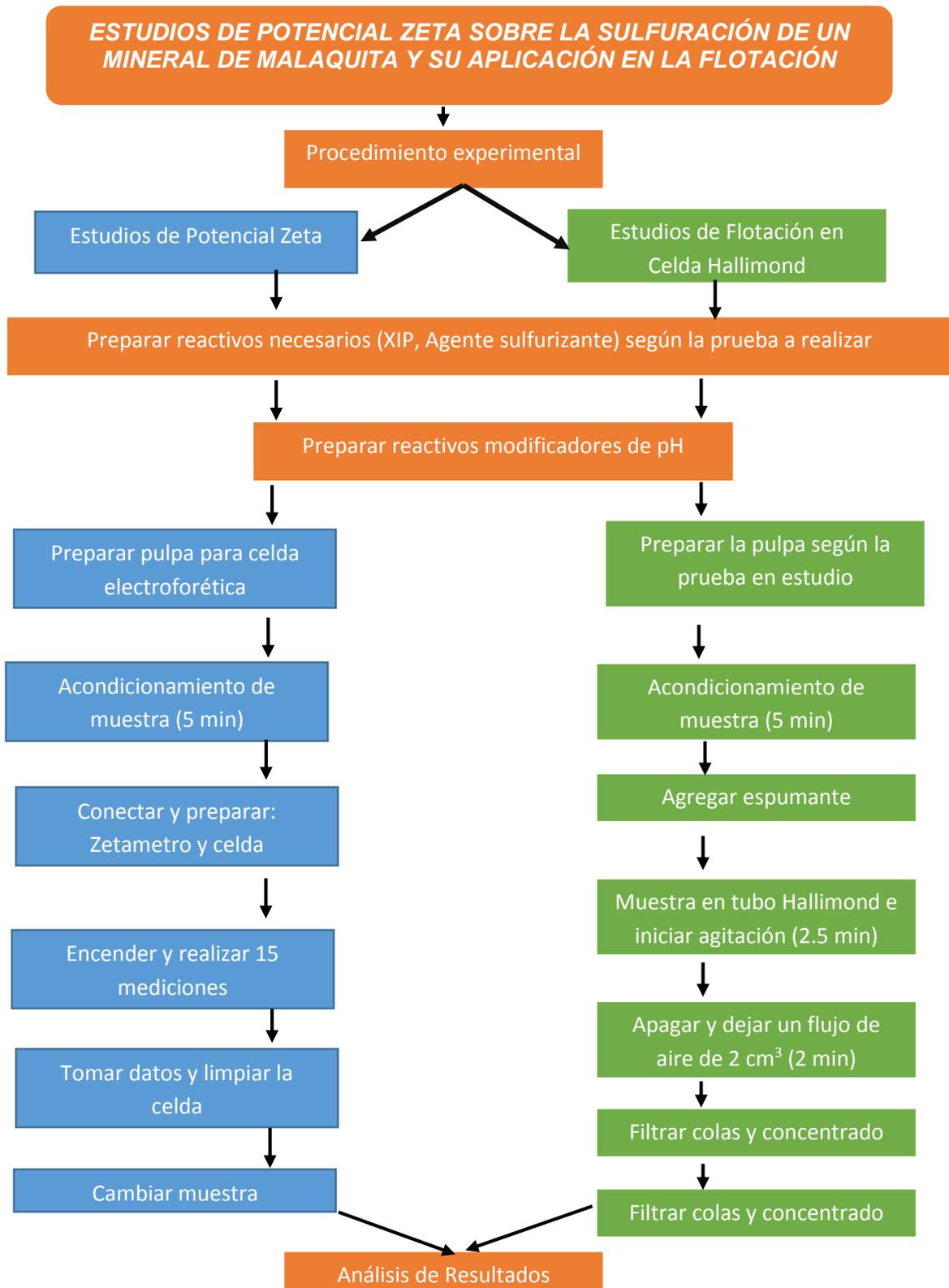


Figura 5.1. Diagrama de la experimentación realizada





### 5.1.1. Procedimiento para los estudios de Potencial Zeta

El “*Zeta-Meter*” (Zetometro) utilizado mide la movilidad electroforética, calcula el potencial zeta y puede ser usado tanto en suspensiones líquidas, como orgánicas. El instrumento determina la conductividad específica de su muestra y ayuda así a seleccionar el voltaje apropiado para aplicarla. Aplicando la energía a los electrodos se puede observar como se mueven los coloides de un lado al otro del cuadrante, sobre las líneas verticales del lente del microscopio.

Cuando el movimiento del coloide haya alcanzado una de las líneas verticales del cuadrante se oprime el botón “track” y se mantiene así hasta que las partículas atraviesen otra línea vertical del cuadrante. Al soltar el botón, el aparato calcula y muestra el potencial zeta de ese coloide (también puede mostrar la movilidad electroforética). Cada medida tarda aproximadamente 3 a 15 segundos, siendo necesario considerar un valor promedio de un número no inferior a ocho medidas.

- 1) Se pesaron las cantidades adecuadas de reactivos de flotación (Xantato Isopropílico de sodio, Sulfidizante) para las condiciones que se muestran en la Tabla 6.1.

El xantato isopropílico de sodio, es un xantato que ha llegado a ser el más ampliamente usado de todos debido a su bajo costo y elevado poder colector. Se han obtenido aplicaciones muy exitosas en la flotación de prácticamente todos los minerales sulfurados, se emplea en gran escala en la flotación de cobre, plomo y zinc. Tienen baja toxicidad oral aguda.

- 2) Se preparó una solución base de NaOH (0.5 M) para el ajuste de pH en el intervalo de 7 a 10, además de una solución de HCl (0.5 M) para la regulación del mismo.

La importancia del pH en sistemas de flotación ha sido revisado ampliamente, la optimización del pH en este trabajo de prueba se considera crítico para las operaciones en el momento de la trabajo de pruebas.

- 3) Se pesó la cantidad de mineral requerida en el medidor del potencial zeta (3-5% de sólidos en peso de la celda electroforética con capacidad entre 20 y 25 ml).
- 4) Se adicionó el mineral (Figura 6.1), líquido y reactivos requeridos (dependiendo del caso de estudio) a un vaso de precipitados (50 ml), acondicionando (por un tiempo





de 5 minutos) con agitador magnético, de acuerdo a la Tabla 6.1 ajustando el pH con las soluciones de HCl y NaOH preparadas.

- 5) Pasado el tiempo de acondicionamiento, se realizó el caso de estudio, agregando la pulpa con el pH del caso en estudio dentro de la celda electroforética (evitando la presencia de aire dentro de la misma, lo cual se logró al agregar de manera lenta la solución).
- 6) Se conectaron los electrodos (Figura 4.5) y se procedió a la medición de potencial zeta. Se realizaron 15 mediciones de cada coloide en estudio, registrando la diferencia de potencial con la cual se trabajó (de acuerdo al manual del equipo utilizado), la media de los resultados en cada caso y su desviación estándar.
- 7) Se retiró la celda electroforética, los residuos de la solución en estudio se colocaron en un contenedor para su tratamiento posterior y se realizó el lavado de la celda.
- 8) Se preparó la siguiente solución (con un pH diferente al realizado), y se continuó con los mismos que en los pasos 4, 5, 6, 7 y 8, hasta terminar el caso con todos los pH establecidos.
- 9) Al terminar se procedió al caso 2, y se realizaron los pasos del 4 al 9, con las condiciones requeridas para el caso según la tabla 6.1.
- 10) Se realizó cada caso de estudio, siguiendo la metodología y el ajuste de condiciones que se muestran previamente.

### 5.1.2. Procedimiento para la Flotación en celda Hallimond

La importancia del proceso de flotación por espuma para la economía de todo el mundo industrial se considera que es enorme. Sin el desarrollo de la flotación muchos metales conocidos y materias primas inorgánicas serían extremadamente escaso y costoso, porque las menas de alto grado, lo que podría ser procesados por métodos físicos y mecánicos simples han sido desde hace mucho tiempo agotado [2].

La flotación ha permitido la extracción de bajo grado y minerales complejos que habría sido inútil si hubiera sido necesario basarse en el método honrado tiempo de concentración por gravedad, como es el caso del mineral en estudio: Malaquita.

El proceso de flotación que parece ser sencillo, tiene un cierto grado de complejidad debido a las leyes de cabeza que varían durante las 24 horas (en la industria en proceso



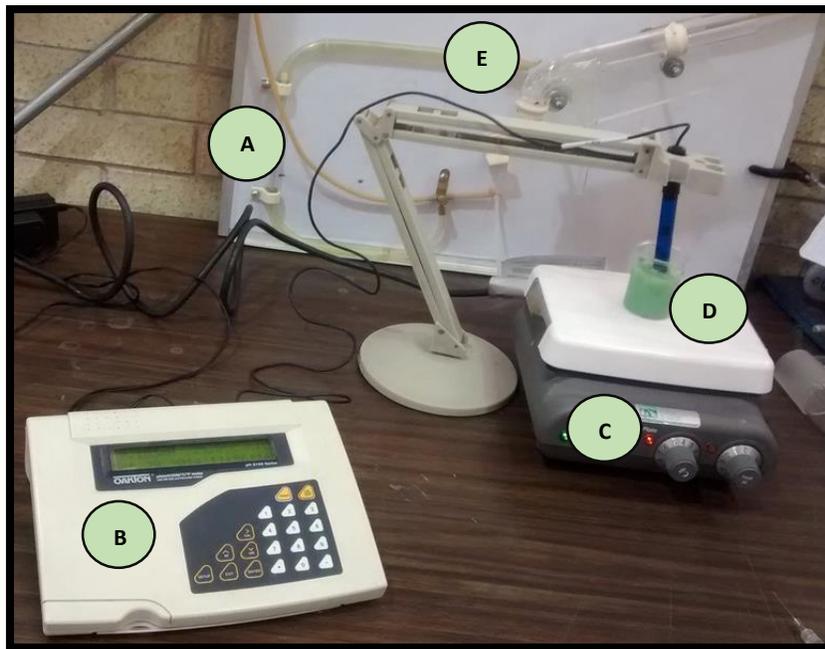


continuo), de esto parte una gran ventaja de lo realizado en el laboratorio y para llevarse en forma eficaz se debe mantener:

- a) Valores óptimos de pH
- b) Grado de molienda (75  $\mu\text{m}$ )
- c) Densidad de pulpa
- d) Dosificación de reactivos
- e) Regulación de aire en las celdas de flotación
- f) Regular bien el agua en los canales de espumas(sin diluir).
- g) Nivel de espumas en los bancos de flotación
- h) Carga circulante constante

El procedimiento realizado con las condiciones descritas se describe a continuación:

- 1) Se realizaron los cálculos necesarios para obtener las concentraciones de cada uno de los casos de la Tabla 6.1 (en 50 ml de solución).
- 2) Se pesaron 0.5 g de malaquita, así como los reactivos requeridos.



**Figura 5.2.** Acondicionamiento de pruebas

**A.** Medidor de flujo de aire / **B.** Medidor de pH

**C.** Agitador magnético / **D.** Muestra en estudio / **E.** Celda Hallimond).

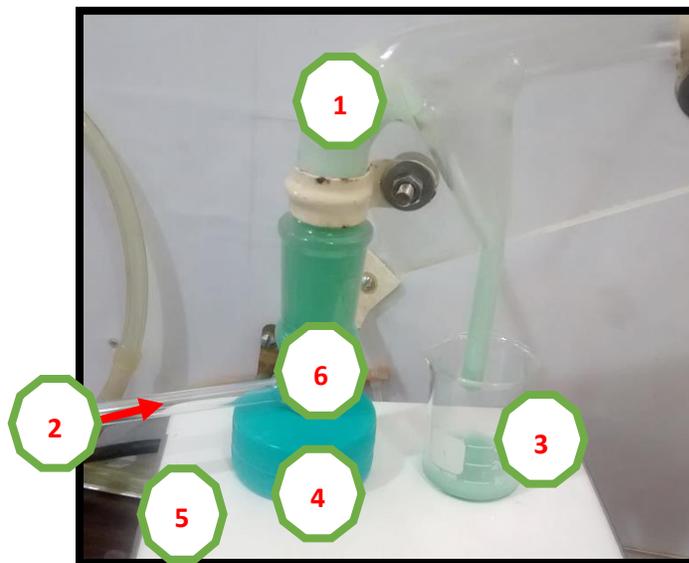




- 3) Se estableció un flujo de aire de 2 centímetros cúbicos (constante para todas las pruebas que se realizaron).
- 4) Se acondicionó por 5 minutos en agitación constante la muestra de inicio del caso en estudio (esto para tener condiciones similares de preparación).

Se utilizó un agitador electromagnético a velocidad moderada, ya que este mantiene la pulpa en suspensión y dispersa el aire dentro de ella.

- 5) Se vertió la solución del vaso de precipitado donde se acondicionó a la celda Hallimond (agregando una gota de espumante Isobutilcarbonil), dejando dentro del coloide un agitador magnético pequeño.
- 6) Se dejó acondicionar por dos minutos y medio (sin paso de aire), con agitación constante y a velocidad moderada.
- 7) Tras los minutos de agitación dentro del tubo Hallimond, se interrumpió la agitación y se permitió el paso de aire por 2 minutos, pasados los cuales se cerró el sistema.
- 8) Se realizó una filtración tanto de concentrado como de colas, y se dejaron secar.
- 9) Ya secos se pesaron en balanza analítica lo obtenido en 8.



**Figura 5.3.** Sistema de flotación Hallimond

**1.** Espuma / **2.** Flujo de aire / **3.** Concentrado,  
**4.** Colas / **5.** Agitador magnético / **6.** Muestra en estudio).





10) Con la misma metodología se realizaron las 4 pruebas pertenecientes a cada caso en estudio (Tabla 6.1), registrando el peso tanto de concentrado como de la cola.

11) Se realizaron los cálculos de flotabilidad.

12) Se compararon resultados y se analizó lo obtenido.

*Figura 5.4. Filtración de concentrado*

Los equipos en los cuales se realizan los procesos de flotación son construidos de modo que favorezcan la realización del proceso mediante las siguientes funciones:

- Mantener en suspensión las partículas de la pulpa que ingresa a la celda de flotación, evitando la segregación de los sólidos por el tamaño o por la densidad
- Formar pequeñas burbujas de aire por toda la celda; los volúmenes de aire requeridos dependerán del peso de material alimentado
- Promover los choques entre partículas minerales y las burbujas de aire con el fin de que el conjunto mineral-burbuja formado tenga una baja densidad y puede elevarse desde la pulpa a una zona de espumas, las cuales serán removidas de la celda conteniendo el concentrado





## Capítulo 6. Resultados

Algunos de los índices de evaluación del proceso de flotación es una planta son:

- Recuperación metalúrgica: Es la razón entre la masa del material útil obtenido en el concentrado y la masa de material útil de la alimentación.
- Recuperación en peso: Es la razón entre la masa del concentrado y la masa de la alimentación.
- Razón de concentración: Es la razón entre la masa de alimentación y la masa de concentrado.
- Razón de enriquecimiento: Es la razón entre la ley del componente deseado en el concentrado y la ley del mismo componente en la alimentación.

### 6.1. Resultados

Tras la experimentación realizada se obtuvieron los siguientes resultados, en la primera parte se muestran los medidos en potencial Z, en la segunda parte lo que resultó de la flotación en la celda utilizada.

#### 6.1.1. Resultados de los estudios de Potencial Zeta.

*Tabla 6.1. Resultados de Potencial Z (ausencia de reactivos)*

pH	Potencial Z (mV)	Desviación Estándar ( $\delta$ )	Conductividad Especifica (mV)
7.082	21.74	1.398	15.2
8.062	23.43	4.182	32.7
9.024	25.74	2.281	35.8
9.908	-25.1	2.062	180



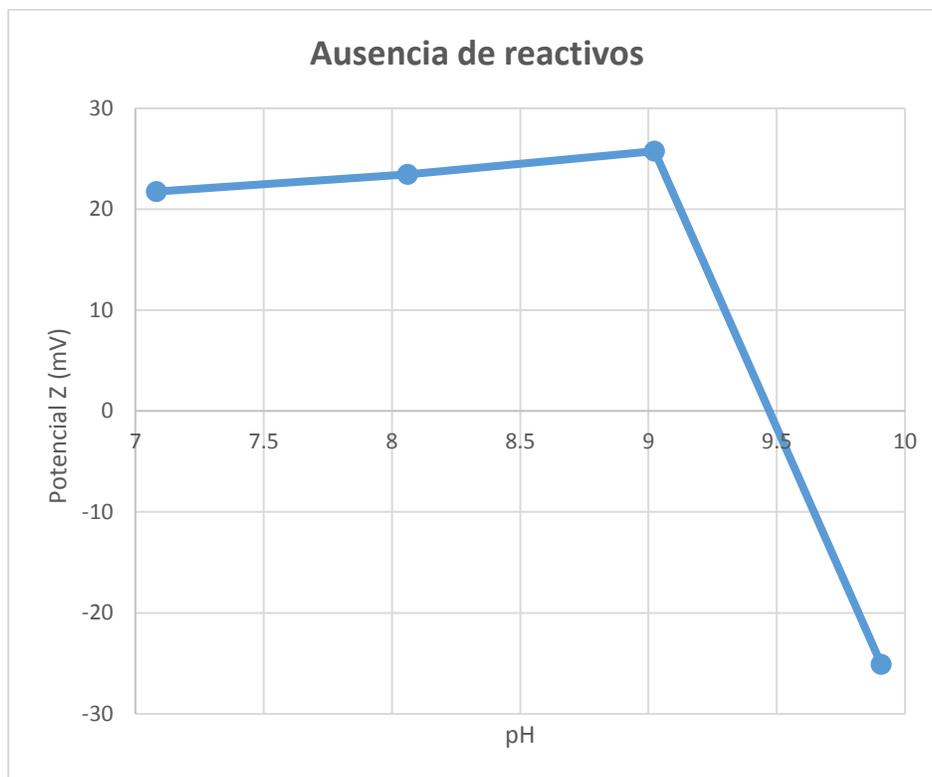
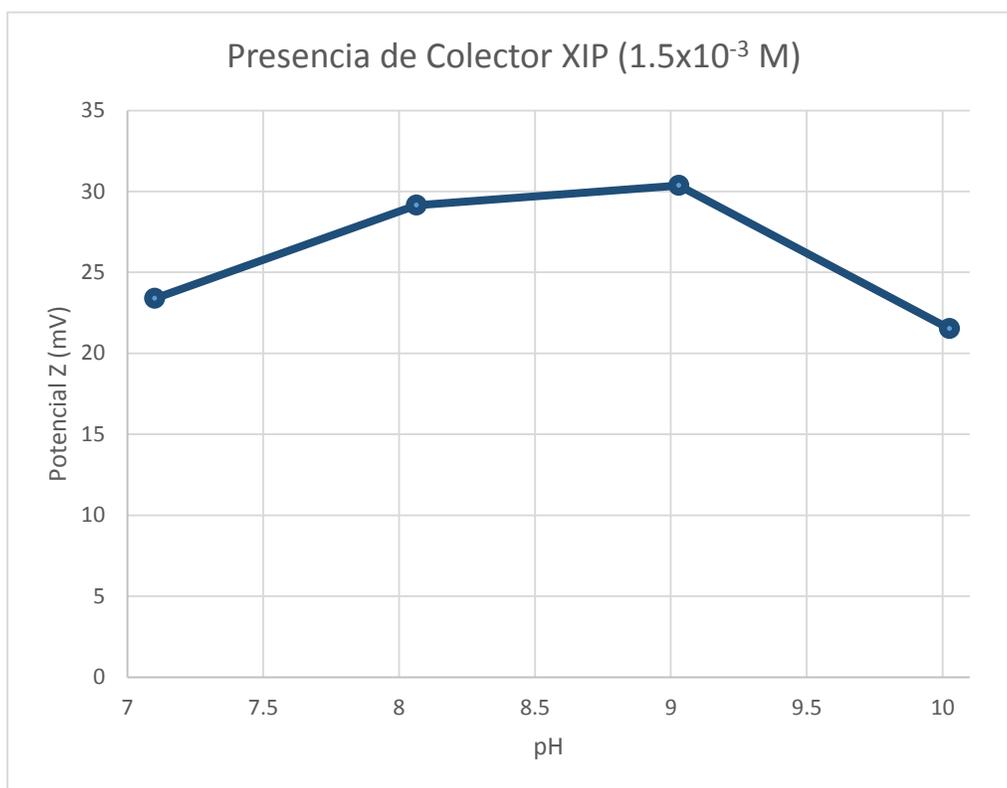


Figura 6.1. Gráfica que muestra el comportamiento del potencial Z, en función del pH (en ausencia de reactivos).

Tabla 6.2.. Potencial Z de la malaquita al adicionar colector XIP ( $1.5 \times 10^{-3} M$ )

pH	Potencial Z (mV)	Desviación Estándar ( $\delta$ )	Conductividad Especifica (mV)
7.101	23.39	2.499	143.3
8.064	29.15	2.343	210
9.029	30.36	2.812	195.3
10.026	21.53	2.578	227



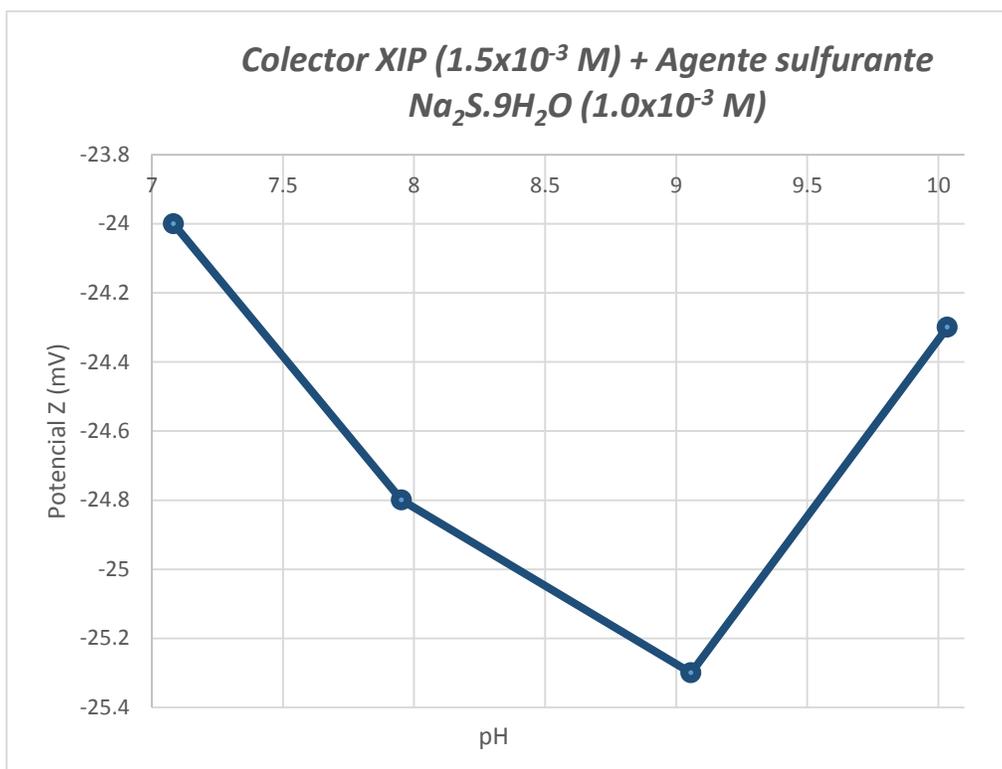


**Figura 6.2.** Gráfica que muestra el comportamiento del potencial Z en presencia de colector XIP con la malaquita, a los diferentes valores de pH.

**Tabla 6.3.** Potencial Z de la malaquita al adicionar colector XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$  M) +  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $1.0 \times 10^{-3}$  M)

pH	Potencial Z (mV)	Desviación Estándar ( $\delta$ )	Conductividad Especifica (mV)
7.083	-24	2.482	436
7.953	-24.8	3.203	398
9.057	-25.3	3.433	480
10.034	-24.3	2.671	440



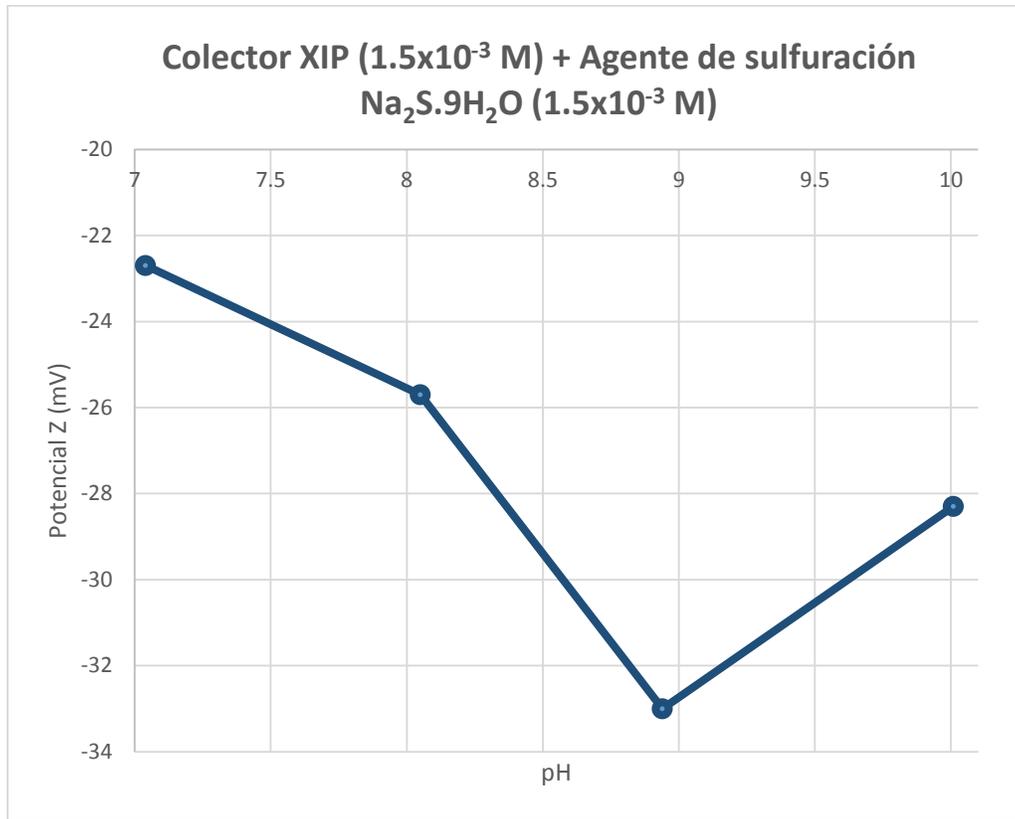


**Figura 6.3.** Gráfico de potencial Z vs pH del mineral malaquita en presencia de XIP ( $1.5 \times 10^{-3} M$ ) +  $Na_2S \cdot 9H_2O$  ( $1.0 \times 10^{-3} M$ )

**Tabla 6.4.** Potencial Z de la malaquita en presencia de XIP ( $1.5 \times 10^{-3} M$ ) +  $Na_2S \cdot 9H_2O$  ( $1.5 \times 10^{-3} M$ )

pH	Potencial Z (mV)	Desviación Estándar ( $\delta$ )	Conductividad Especifica (mV)
7.04	-22.7	2.187	468
8.05	-25.7	3.812	547
8.94	-33	3.891	587
10.01	-28.3	3.812	625





**Figura 6.4.** Gráfico de Potencial Z vs pH sobre el mineral malaquita en presencia de XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$  M) +  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $1.5 \times 10^{-3}$  M)



**Figura 6.5.** Apariencia de las muestras en ausencia de reactivos (pH 7 y 9 respectivamente)





**Figura 6.6.** Pruebas a pH=8 y pH=9 con el efecto del agente de sulfuración ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ))

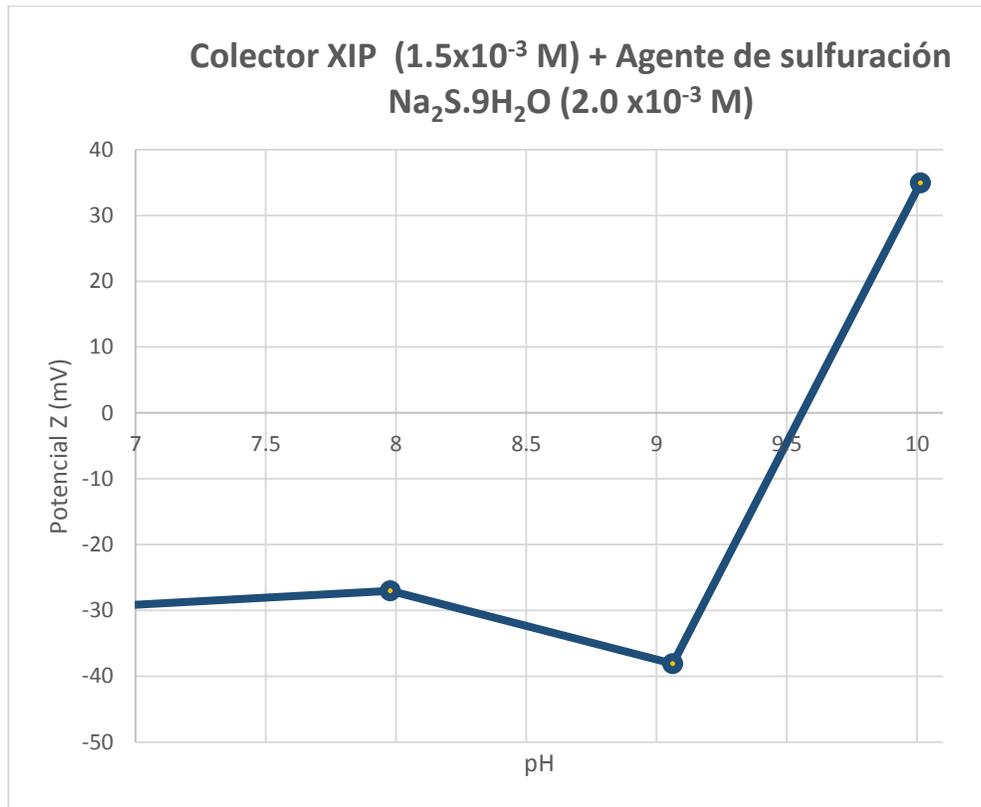


**Figura 6.7.** Pruebas de las condiciones XIP ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) +  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) (pH descendente de izquierda a derecha)

**Tabla 6.5.** Potencial Z de la malaquita al adicionar colector XIP ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) +  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

pH	Potencial Z (mV)	Desviación Estándar ( $\delta$ )	Conductividad Específica (mV)
6.972	-29.2	1.835	840
7.978	-27	4.156	707
9.062	-38.1	3.906	603
10.014	34.94	3.749	872





**Figura 6.8.** Gráfico de Potencial Z vs pH sobre el mineral malaquita en presencia de XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$  M) +  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $2.0 \times 10^{-3}$  M).



**Figura 6.9.** Ajuste de  $\text{pH} = 7$  en presencia de XIP ( $1.5 \times 10^{-3}$  M) +  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $2.0 \times 10^{-3}$  M)



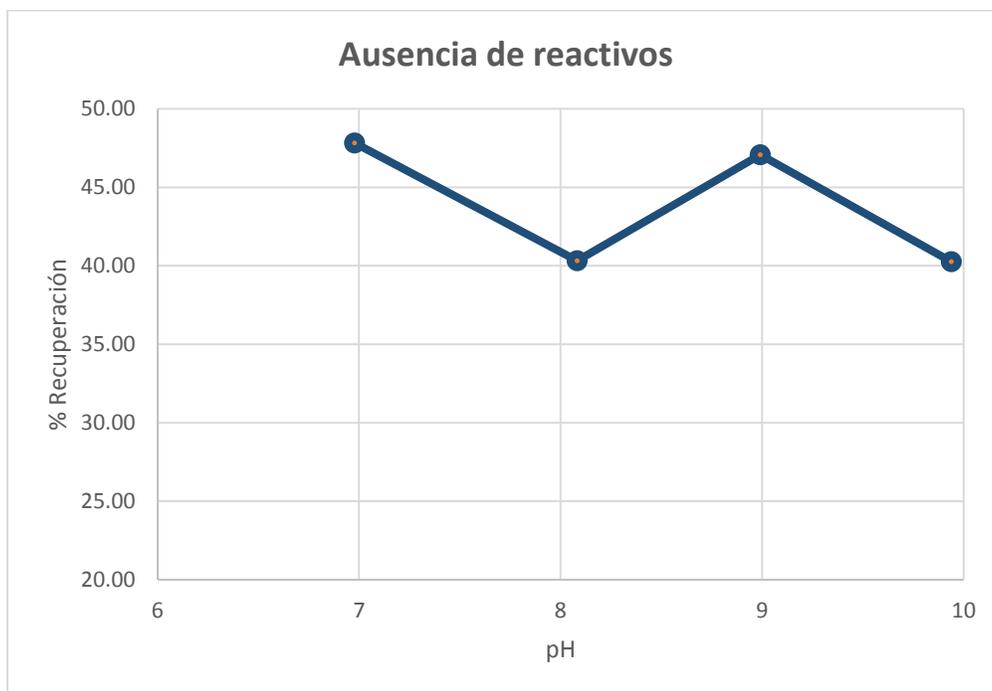


### 6.1.2. Resultados de las pruebas de flotación en celda Hallimond

Por otra parte en cuanto a las flotaciones realizadas en la celda Hallimond, con las mismas condiciones de flotabilidad que las realizadas en Potencial Z, se obtuvieron los siguientes resultados. (NOTA: El peso inicial y peso final, hace referencia al papel filtro antes y después del proceso de filtrado)

**Tabla 6.6.** Flotabilidad obtenida al variar el pH (ausencia de reactivos)

pH	Peso final (g)	Peso inicial (g)	Concentrado (g)	% Recuperación
<b>6.978</b>	2.2841	2.0281	0.256	<b>47.82</b>
<b>8.083</b>	2.2865	2.0554	0.2311	<b>40.32</b>
<b>8.992</b>	2.3512	2.0682	0.283	<b>47.08</b>
<b>9.939</b>	2.3177	2.0562	0.2615	<b>40.26</b>



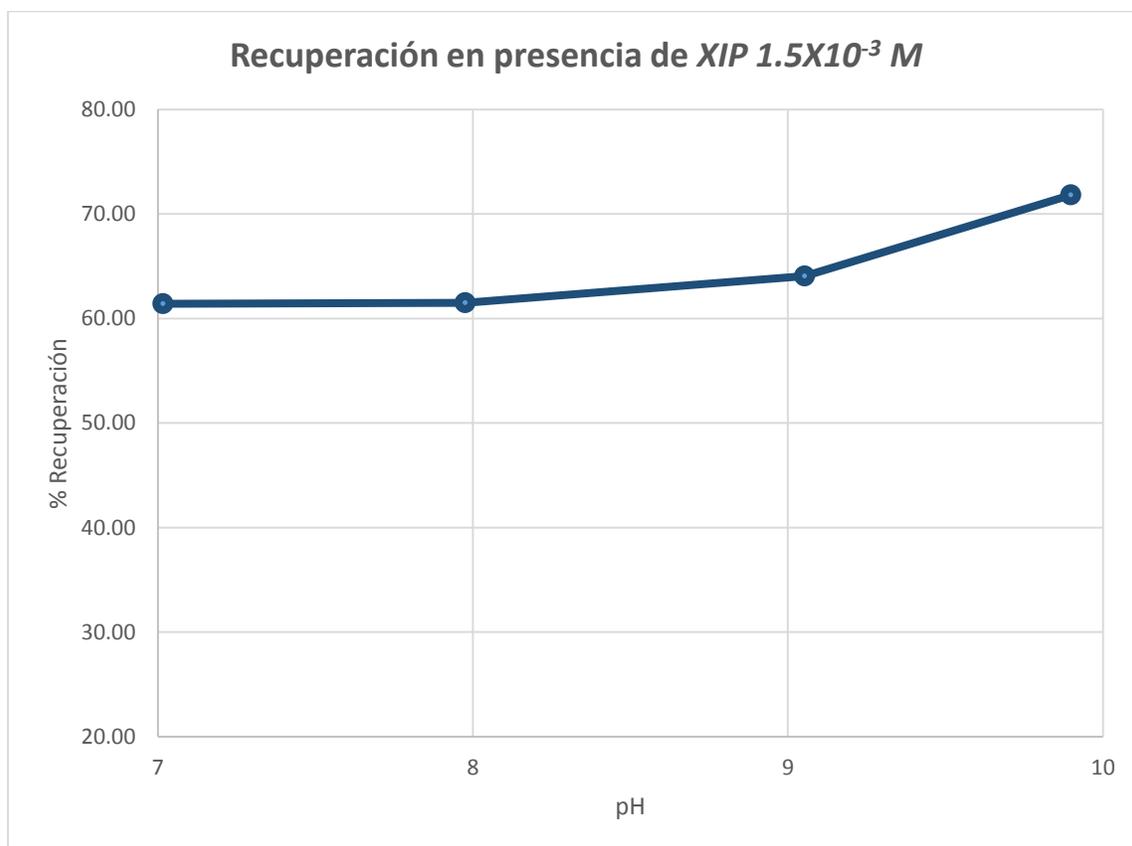
**Figura 6.10.** Gráfico de % de recuperación vs pH (ausencia de reactivos)





**Tabla 6.7.** Flotabilidad obtenida al variar el pH (en presencia de XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M)

pH	Peso final (g)	Peso inicial (g)	Concentrado (g)	% Recuperación
<b>7.017</b>	2.3133	2.0854	0.2279	<b>61.40</b>
<b>7.976</b>	2.395	2.0868	0.3082	<b>61.50</b>
<b>9.054</b>	2.3746	2.0687	0.3059	<b>64.06</b>
<b>9.899</b>	2.3855	2.0431	0.3424	<b>71.81</b>



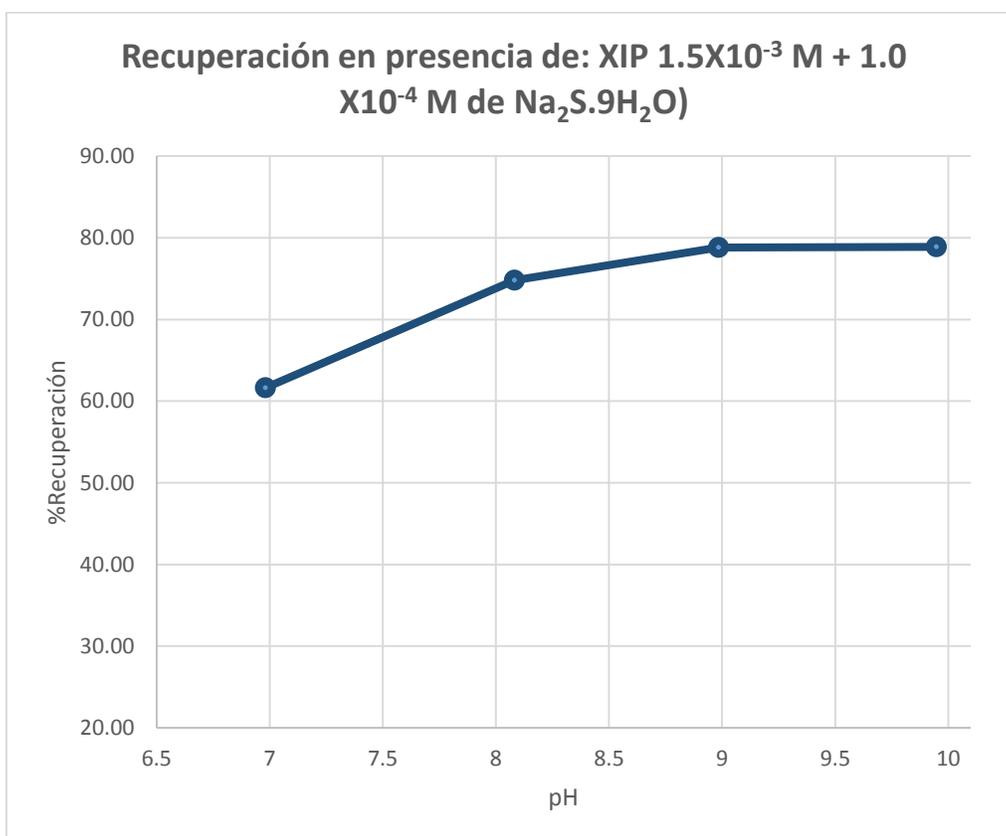
**Figura 6.11.** Gráfico de % de Recuperación vs pH (XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M)





**Tabla 6.8.** Recuperación obtenida al variar el pH (XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M +  $1.0 \times 10^{-4}$  M de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )

pH	Peso final (g)	Peso inicial (g)	Concentrado (g)	% Recuperación
6.981	2.2816	2.0792	0.2024	61.61
8.082	2.3335	2.0331	0.3004	74.80
8.984	2.3257	2.059	0.2667	78.81
9.947	2.3425	2.0797	0.2628	78.87



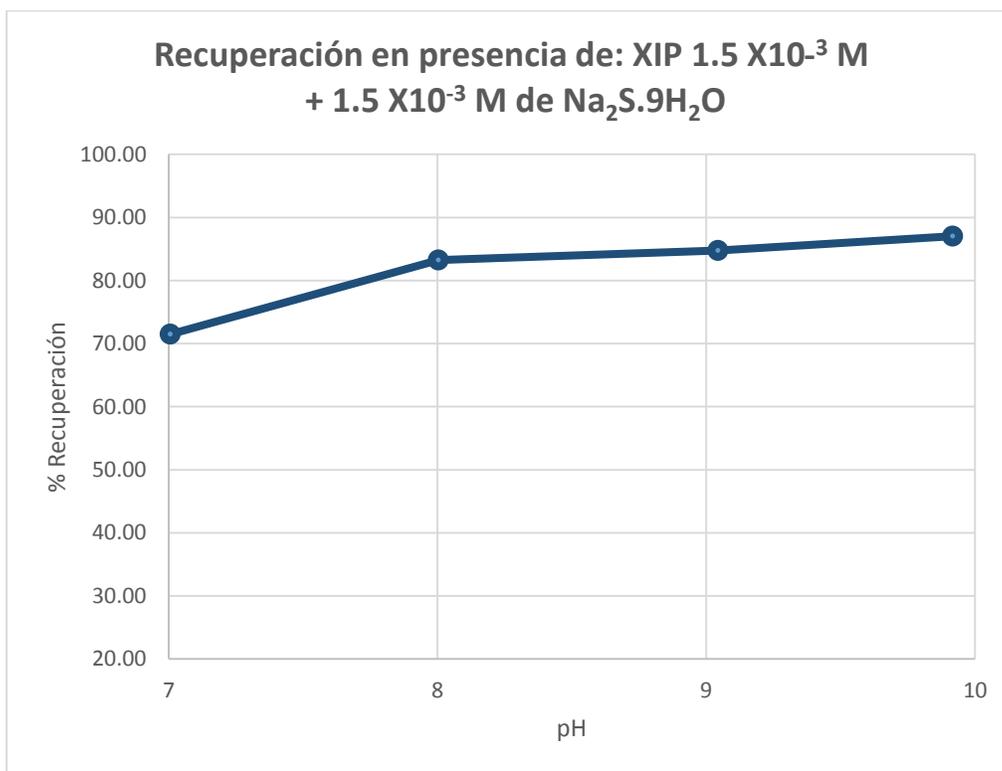
**Figura 6.12.** Gráfico que muestra el % de Recuperación vs pH (XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M +  $1.0 \times 10^{-4}$  M de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )





**Tabla 6.9.** Flotabilidad obtenida al variar el pH (XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M +  $1.5 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )

pH	Peso final (g)	Peso inicial (g)	Concentrado (g)	% Recuperación
<b>7.007</b>	2.3343	2.0946	0.2397	<b>71.51</b>
<b>8.004</b>	2.3628	2.0383	0.3245	<b>83.27</b>
<b>9.044</b>	2.4319	2.0874	0.3445	<b>84.75</b>
<b>9.917</b>	2.4428	2.0657	0.3771	<b>87.05</b>



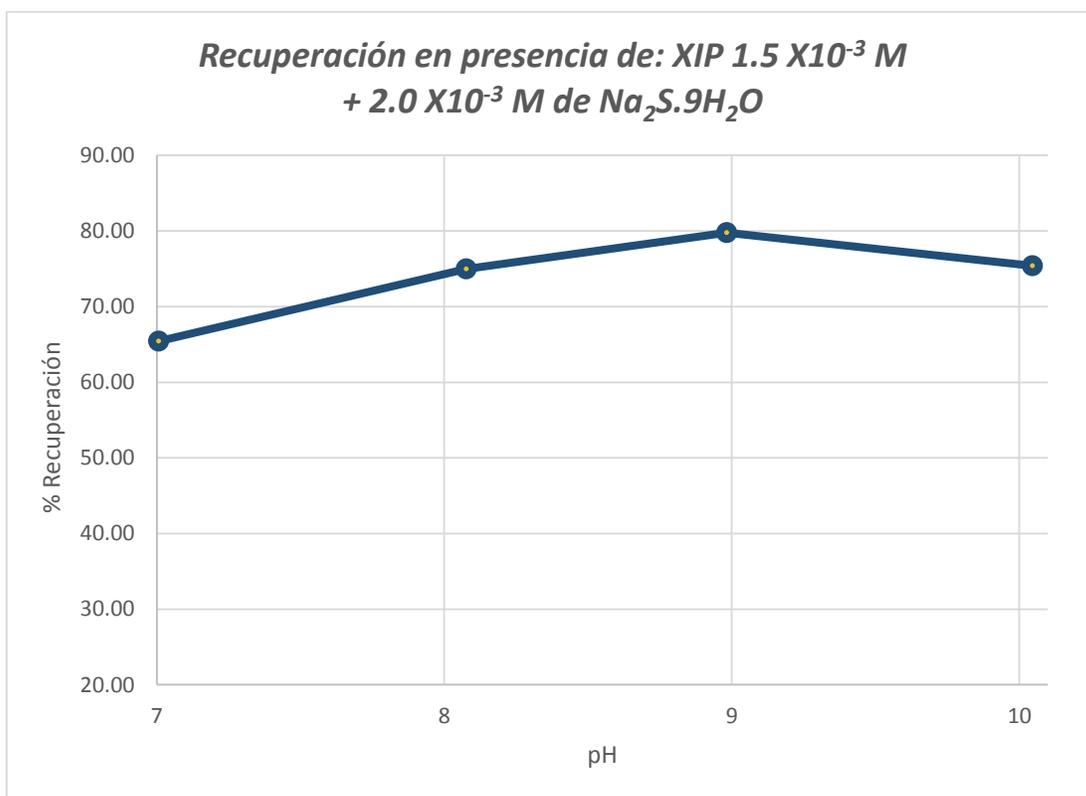
**Figura 6.13.** Gráfico de % Recuperación vs pH (XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M +  $1.5 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )





**Tabla 6.10.** Flotabilidad obtenida al variar el pH ( $XIP\ 1.5 \times 10^{-3}\ M + 2.0 \times 10^{-3}\ M$  de  $Na_2S \cdot 9H_2O$ )

pH	Peso final (g)	Peso inicial (g)	Concentrado (g)	% Recuperación
7.007	2.3265	2.0443	0.2822	65.41
8.077	2.4295	2.0613	0.3682	74.99
8.982	2.4339	2.0572	0.3767	79.79
10.046	2.3933	2.0762	0.3171	75.41



**Figura 6.14.** Gráfica que muestra %Recuperación vs pH ( $XIP\ 1.5 \times 10^{-3}\ M + 2.0 \times 10^{-3}\ M$  de  $Na_2S \cdot 9H_2O$ )





## 6.2. Análisis de resultados

Los valores del pH experimental están reportados en diversos artículos [7][41], dicha valoración se estableció en un rango ya que se usó como agente sulfidizante  $\text{Na}_2\text{S}$  o bien  $\text{NaSH}$  (en el experimento realizado se utilizó el primero) y su tendencia con la malaquita a formar soluciones básicas fue variante.

La sulfatación es un proceso que se aplicó por primera vez en los minerales de carbonato de plomo. Los agentes de sulfuración, tales como sulfuro de sodio o hidrosulfuro de sodio, se añadieron a los sistemas experimentales de flotación en dosis establecidas, al igual que el colector y espumante. La sulfuración se ha practicado con éxito pero adolece de varios inconvenientes: dificultad para controlar el grado del agente sulfidizante; diferentes respuestas de los diferentes minerales y los olores asociados con agentes con azufre.

En cuanto a los resultados de Potencial de Z obtenidos en la experimentación, se puede observar que sin la adición de reactivos, un aumento de pH implicó un aumento en la cantidad flotada de mineral malaquita; los resultados observan que a mayor pH aumentaría la flotabilidad en gran manera, ya que el potencial Z cambia de valores no estables, comparado con la Tabla 3.1 y asociando con la Figura 6.1, lo cual indica mayor captación de agente de sulfuración por la malaquita, que repercute en mejor asociación con colector y que se refleja con la tendencia a la estabilidad del potencial Z, lo cual aumentaría el índice de flotabilidad.

Por otro lado la Figura 6.2 muestra únicamente valores positivos, dentro del rango aún inestable, pero a comparación de la 6.1 se observa un ligero aumento en la estabilidad de dicho potencial; ya que entre mayores sean los valores de potencial Z, se tendrá una estabilidad que favorecerá la flotación de la malaquita; así pues cuando se le agrega el agente sulfidizante (entendiendo por este al reactivo  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  que es el cual actúa sobre la superficie del mineral creando un “sulfuro parcial”), cumpliendo con las condiciones de la en la cual se agrega colector y agente de sulfuración ( $\text{XIP } 1.5 \times 10^{-3} \text{ M} + 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), se observó un movimiento únicamente positivo y de mayor valor que los anteriores en lo referente a potencial electrocinético (Figura 6.3); con lo cual se puede deducir que el agente XIP actúa en mayor proporción sobre la malaquita al agregar el





agente de sulfuración. Este efecto fue más notorio cuando se agregó la misma concentración tanto de colector como del agente ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ M} + 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); con lo cual se notó un aumento significativo estabilidad, acercándose a la moderada según la tabla 3.1 (Figura 6.4) y finalmente, al agregar mayor concentración del agente sulfidizante que del colector XIP ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ M} + 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), en la Figura 6.8 se aprecia un aumento a mayor pH del potencial en estudio, lo cual se refiere a un aumento gradual de la estabilidad, ya moderada; deduciendo con esto que a mayor concentración de agente de sulfuración se tiene una tendencia a la estabilización del potencial zeta, y con ello del sistema coloidal.

Analizando por otra parte el comportamiento de la conductividad específica (presentada por la solución en reposo) dentro del Zetmetro, es de observarse que existió un aumento considerable cuando se agregó el sulfidizante, a comparación de cuando sólo se manejaban condiciones de pH o se adiciono el colector; con el agente que creo un sulfuro parcial (disolución) se tiene una conductividad específica mayor conforme aumenta el contenido del sulfuro nona-hidratado de sodio y a su vez conforme se aumenta el pH.

Esta conductividad específica y su aumento se debe a la presencia en solución de iones sulfuros ( $\text{S}^{2-}$ ), lo cual a su vez se refleja en el comportamiento del coloide donde las partículas finas de malaquita se encuentran, entre mayor sea en valor de la conductividad se ve reflejado en una mayor estabilidad según los valores de potencial Z. Lo anterior se ve explicado por la teoría de la doble capa en la cual se interpreta que la malaquita en solución genera una doble capa eléctrica por los iones presentes en la solución, es decir, los iones de la sulfuración se adhieren a la superficie del mineral, y cuando los electrodos dentro de la solución (en la celda electroforética) dan paso al flujo de electrones, las partículas adheridas se arrastran hacia el electrodo de carga contraria arrastrando con ellos la partícula del mineral, esto se ve beneficiado por la presencia del colector que ayudan a crear una superficie cargada.

Por otra parte; analizando las figuras (fotografías) de las pruebas realizadas, se puede observar claramente en la Figura 6.5 (derecha) que con el pH en ausencia de reactivos existe muy poca flotabilidad del mineral, y al agregar tanto el colector como el agente se nota un ligero cambio en la coloración de la solución (esto es asociado a la suspensión de partículas del mineral); lo cual es más visible en la Figura 6.7; ya que





conforme aumenta el pH (derecha a izquierda) incrementa el número de partículas suspendidas y burbujas formadas con la adición de agua, en estas últimas se puede visualizar mineral adherido a ella. Así con mayor cantidad de sulfurante se hace el efecto fue más visible, en la Figura 6.9 se puede ver como el mineral ya permanecía suspendido con poco tiempo de acondicionamiento, el cual se fijó con base en las observaciones hechas con el mineral y sus pruebas de potencial Z en ausencia de reactivos.

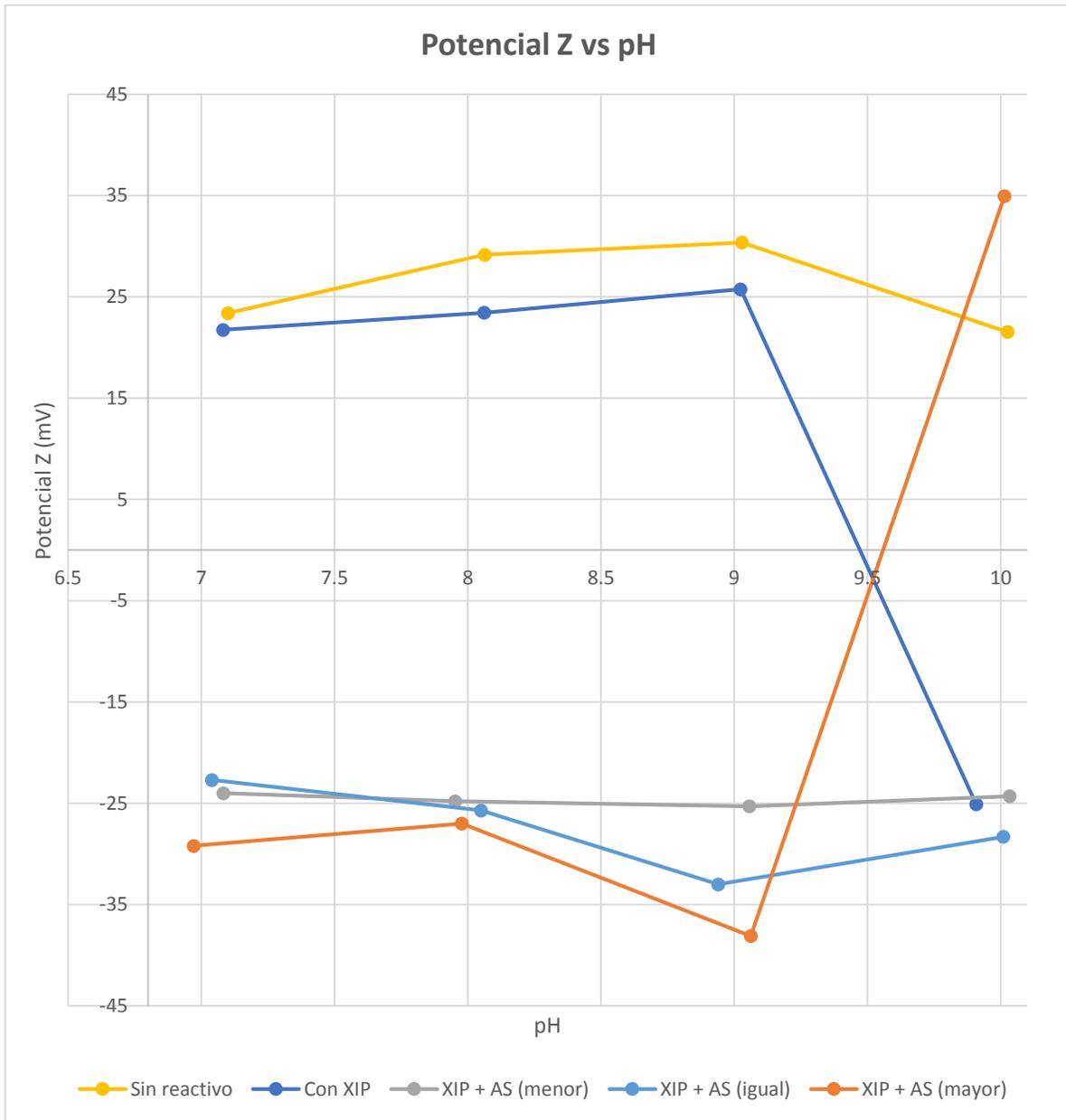
Lo anterior se reflejó en la flotabilidad y en el % de recuperación del mineral de las soluciones en estudio, conforme existió una coloración más verdosa de la solución, el porcentaje de material flotado aumentó (esto ya que existían mayor número de partículas hidrófobas que se adherían a la burbuja de aire), saliendo adherida a la espuma.

La flotabilidad estudiada en la celda Hallimond con un mineral puro de malaquita de una granulometría menor a 75 micras, teniendo de base el estudio de potencial Z anterior, se logró observar que con el manejo de pH en ausencia de reactivos químicos la malaquita tiene baja flotabilidad cercana a un 40%, con la adición del colector esta aumentó en una pequeña cantidad según lo observado en las Figuras 6.6 y 6.7, en comparativa; cuando se agregó el agente de sulfuración ( $1.0 \times 10^{-4}$  M), se visualizó una menor flotabilidad a comparación con el agente en misma concentración que el colector ( $1.5 \times 10^{-3}$  M) y finalmente al agregar una mayor cantidad del agente ( $2.0 \times 10^{-3}$  M) fue variable la recuperación obtenida por flotación.

Para mejorar el análisis en cuanto al efecto de los reactivos en el estudio del potencial Z, así como el de los diferentes reactivos adicionados en cuanto a la experimentación (XIP y agente de sulfuración) se establecieron las Figuras 6.15 y 6.16.

**NOTA:** Para las figuras 6.15 y 6.16: XIP es el colector Xantato Isopropílico de Potasio,  $\text{Na}_2\text{S}$  se refiere al sulfuro de sodio noahidratado que se utiliza como agente de sulfuración "AS" (las leyendas "menor" se refiere a una concentración  $1.0 \times 10^{-4}$  M de agente, "igual" a una concentración  $1.5 \times 10^{-3}$  M y "mayor" es cuando es  $2.0 \times 10^{-3}$  M de dicho agente; en comparación con la concentración constante de XIP  $1.5 \times 10^{-3}$  M.





**Figura 6.15.** Comparativo de resultados de Potencial Z vs pH.

En la Figura 6.15 es más notorio lo explicado anteriormente, recordando que valores cercanos al cero de potencial Z indican un menor índice de estabilidad, en cuanto un valor más elevado (sea negativo o positivo, pero alejado de cero) nos da las condiciones óptimas para flotar el mineral en estudio; la malaquita sola no es estable en un sistema coloidal, el sólo adicionar XIP no resulta suficiente para lograr una estabilidad y valores de potencial Z





más elevados, con la presencia del agente sulfidizante se generan mejores condiciones de estabilidad reflejada en los valores del potencial electrocinético aumentándolo.

Lo anterior se puede corroborar en los estudios de flotabilidad, en la gráfica siguiente (Figura 6.16) se muestra el porcentaje en peso recuperado de malaquita por flotación en celda Hallimond, denominado % de flotabilidad, ya que se refiere al % en peso que con la ayuda de los reactivos permanecía en suspensión dentro de la solución para su efectiva flotación.

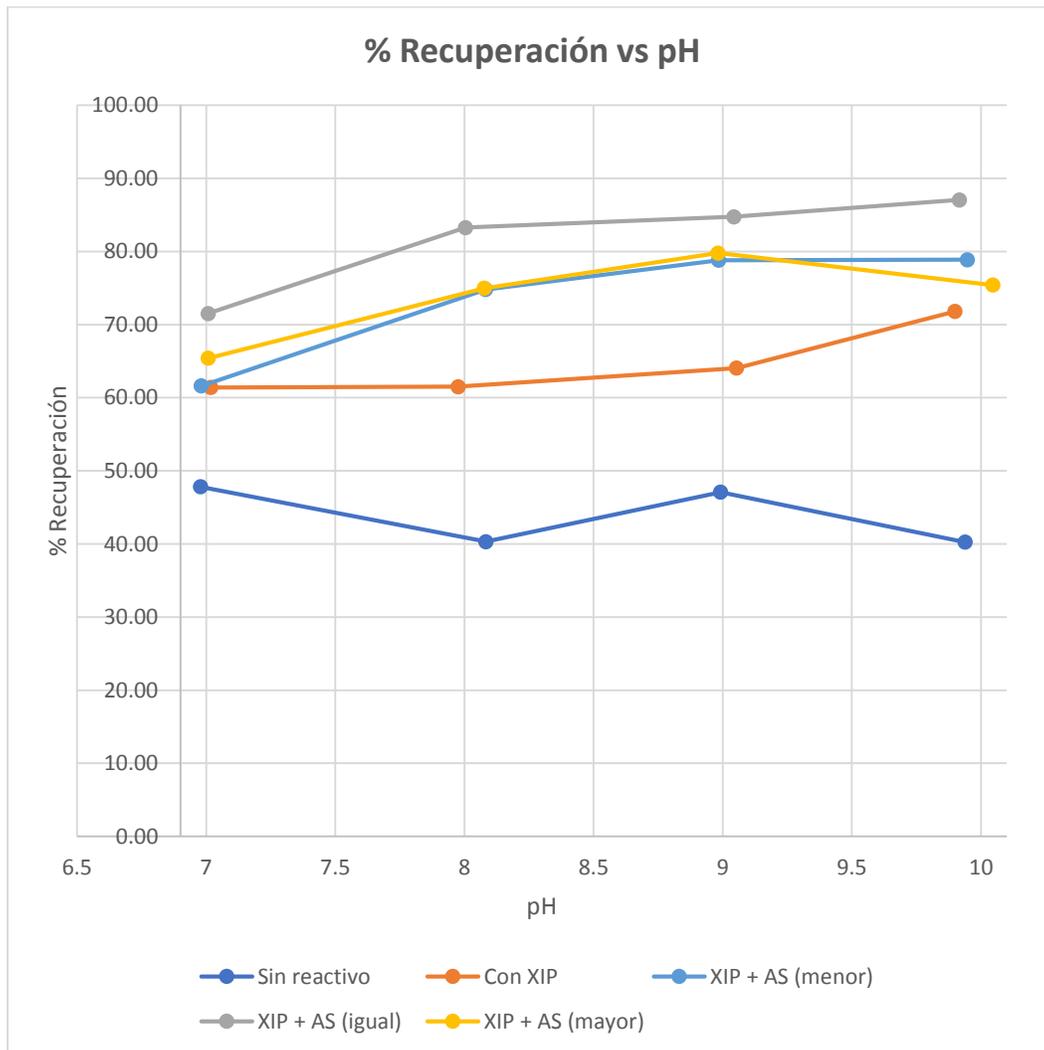


Figura 6.16. Comparación de las pruebas en %Recuperación vs pH.





La Figura 6.16, muestra las condiciones en las cuales se tiene el mayor porcentaje de recuperación de malaquita por microflotación, en el rango de pH establecido (de 7 a 10) dicha condición es con colector y agente de sulfuración en la misma concentración ( $1.5 \times 10^{-3}$  M); ya que naturalmente el mineral tiene baja flotabilidad (un 30% aproximadamente), al igual que si solo se agrega colector el cual no es adsorbido por el mineral, al agregar el sulfurador se aumenta la flotabilidad del mineral de malaquita.

Los artículos indican que la malaquita se puede flotar usando sólo xantato amílico o acetato de xantato en determinadas condiciones de concentración de iones de cobre. Desafortunadamente, los resultados positivos con los xantatos sólo se han obtenido en las condiciones de celdas "Hallimond", que están suficientemente en reposo para evitar que el recubrimiento colector adherirse al mineral.

Uniendo los resultados obtenidos en la experimentación de potencial Z y de flotación con la celda Hallimond, es visible que entre menor es el potencial Z se obtienen mejores condiciones de recuperación por la flotabilidad, es decir donde se logró la mayor recuperación en porcentaje peso de la malaquita. Con lo anterior, se puede comprobar la hipótesis establecida ya que el agente sulfidizante, crea en la malaquita un mineral pseudosulfurado, lo cual favorece la adsorción del colector xantato para lograr una flotación.

*NOTA: Cabe señalar que a pesar de manejar el mismo tiempo en cuanto a flujo de aire dentro de las pruebas en celda Hallimond, conforme más cantidad de sulfurizante se tenía el tiempo empleado en la flotación reducía, por lo que las partículas se adherían mejor a la burbuja. Por otra parte la reproducibilidad de los experimentos realizados se ve afectada por factores como la pureza del mineral, su tamaño, las concentraciones y pureza de los reactivos, así como el método de acondicionamiento de cada prueba.*





## Conclusiones

- El agregar agente de sulfuración facilita la flotación del mineral malaquita, con una recuperación similar a cada condición en el intervalo de pH estudiado.
- La sulfuración aumenta en un 50% la flotabilidad del Carbonato de cobre, con la presencia de un colector (xantato isopropílico de sodio).
- Se requiere igual concentración de colector que de agente sulfidizante para obtener una flotación efectiva con mayor recuperación.
- A mayor concentración de agente sulfidizante se obtiene mayor estabilidad de potencial electrocinético ya que aumenta los valores del mismo.





## Bibliografía

- [1] Betacur Bibiana, Jimenez D., Linares B.; "Potencial Zeta como criterio de optimización de dosificación de coagulante en planta de tratamiento de agua potable"; 2012; Dyna 175; pp. 166-171.
- [2] Bose M., Conejeros V., Rivas M.; "Optimización del uso de NaSH en la flotación de minerales de cobre"; Departamento de Ingeniería Química, Universidad Católica del Norte, Antofagasta.
- [3] Brown Theodore L., LeMay H.Eugene; Bursten Bruce; QUÍMICA: La ciencia central; 11a Edición; Ed.Pearson; México; pp.535-538, 980-1012.
- [4] C. Chabuka and L.K. Witika; "Optimisation of the Baluba east ore treatment"; African Journal of Science and Technology(AJST); Science and Engineering Series; Vol. I; No. 4; 2001; pp. 36-42.
- [5] Cala Navarro José Mario, García Portilla Yezid Orlando; "Estudio del mejoramiento de la calidad de los caolines del municipio de Orba (Santander) usando flotación columnar"; Bacaramanga 2005; Universidad Industrial de Santander, pp. 15-18, 33, 49-85.
- [6] Canet Miguel, y Campubri, Cano Antoni; Yacimientos minerales: Los tesoros de la tierra, 1a. Edición, México; FCE, SEP, CONACyT, CAB; 2006; pp. 15-45.
- [7] Castro Sergio, Soto Heriban, Goldfarb Jorge and Laskowsky J., "Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, II. Role of adsorption and oxidation of Sodium Sulphide in the flotation of Chrysocolla and malachite"; International Journal of Mineral Processing; Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam; 1971; pp. 151-161.
- [8] Castro Sergio, Soto Heriban, Goldfarb Jorge and Laskowsky J., "Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, I. Chemical factors in the sulphidization of copper oxide"; International Journal, Elsevier, 1973, pp. 141-149.





- [9] Cenoramand J. and Salman T.; "Hydroxamate Flotation of Malachite"; Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 8; 1979, Canada, pp. 125-129.
- [10] CES EduPack 2014, Nivel 2; Licencia 2014, Facultad de Química; Propiedades del Cobre.
- [11] Colloidal Dynamics Pty Ltd, Australian Technology Park, Eveleigh (Sydney) NSW 1430 Australia; pp. 2 - 4 (Colloidal Dynamics, 1999) [www.colloidal-dynamics.com](http://www.colloidal-dynamics.com) (25/01/2015)
- [12] Davenport W.G., King M., Schelesinger M., Biswas A.K., "Extractive Metallurgy of Copper"; 2002; Pergamon.
- [13] Drzymala Jan; "Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: maximum size of entrained particles"; Int. J. Mineral, Processing; Elsevier, 1994, 42, pp. 139-152.
- [14] Else\_HFRC-Bulatovic-ch001.qxd (30/11/2006), page 1 (22/01/2015)
- [15] Gaudin A.M., FLOTATION; Memorial Volume; Vol. I; M. C. Fuerstena; Published by American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.; New York; 1976.
- [16] Glembotskii V.A. ; Klassen V.I, Plaksin I.N, FLOTATION; New York, 1972.
- [17] Grant Feasby D., "Investigation of Hallimond-tube Flotation of Low grade phosphate Material"; Minerals Laboratory; December 1966; Lab. No. 1869, Book 212; pp. 1-5, 29-66.
- [18] Günter J.; "Copper, Its Trade, Manufacture, Use and Environmental Status", 2001, ASM International.
- [19] Hope G.A., Numprasantai A., Buckley, Parker, Sheldon; "Bench-Scale Flotation of Crhysocolla with N-Octanohydroxamante"; AMML; West Gosford; NSW; Australia; pp. 22-37.
- [20] <http://quimica.laguia2000.com/compuestos-quimicos/sulfuros> (25/03/2015)
- [21] <http://www.ontherocks.eu/Rodado-Piedra-Malaquita-Congo> (20/03/2015)





- [22] Informe Anual 2014, Cámara Minera de México (CAMIMEX); <http://www.camimex.org.mx/> (25/01/2015)
- [23] Ing. Angel Azareño Ortiz; Ing. Pablo Ant. Nuñez Jára; "Flotación de minerales oxidados de Plomo"; Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalurgica y Geográfica; 202; Vol. 5, pp. 34-43.
- [24] International Copper Study Group ([http://www.icsg.org/index.php?option=com\\_content&task=view&id=17&Itemid=16](http://www.icsg.org/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=16)) (09/02/2015)
- [25] Kelly David J.; Introucción al procesamiento de minerales; Ed. Limusa 1990, México; ISBN 9681833376
- [26] Lee K.; Archibald D., McLEAn J., Reuter M.A.; "Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors": Minerals Engineering, 2008.
- [27] Llorente D.E. , et al; Minería Química; Instituto Tecnológico Geominero de España; Ministerio de Industria, Comercio y Turismo; Secretaria General de la Energía y Recursos Naturales; 1991.
- [28] Manual de Flotacion; Flotación de Minerales; Antonio C. Bravo G., Supervisor de operaciones; Planta concentradora, 2010.
- [29] Matis K.A.; Flotation Science and Engineering; Library of congress cataloging-in-Publication Data; 1995; Marcel Dekker, Inc.
- [30] McBain James W., Ciencia de los coloides: Física, Química; Ed. Gustavo Gili, Barcelona, pp. 207-219.
- [31] Mejia Restrepo Erica, Osorno Laura, Ospina David, Marquez M. Antonio; "Flotación diereencial de sulfuros en celda Hallimond, medida por Acidithiobacillus ferrooxidans"; Medellin; 2011; Colombia; pp. 23-29.
- [32] Monreal Saavedra Rogelio, Figueroa Ibarra Bernardo; Mi México es minero; Asociación de Ingenieros en Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C.; 2a Edición; 2013; México; pp. 6-70.





- [33] Ortiz Martínez Arturo; Tesis: "Lixiviación ácida de Minerales Oxidados de Cobre (Crisocola) con poca disolución de Fe al utilizar  $\text{KHSO}_4$ "; Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 2012; pp. 4-18.
- [34] Parkway Shaffer; Society for Mining, Metallurgy and Exploration; USA; 1999.
- [35] Pavez Oswaldo; Apuntes Concentración de Minerales; Universidad de Atacama; Facultad de Ingeniería, Departamento de Metalurgia, 2013.
- [36] Potencial Zeta: Un curso completo en 5 minutos; Zeta-Meter Inc.; pp. 1-11 ([www.zeta-meter.com](http://www.zeta-meter.com))
- [37] Sancho José, Verdeja Luis Felipe, Ballester Antonio; Metalurgia Extractiva: Procesos de Obtencion V.II; Ed. Sintesis; Madrid, España; 2006; pp. 245-294.
- [38] Sarah Davidson Morgan; "An investigation of copper recovery from a sulphide oxide ore with a mixed collector system"; Queen's University; Ontario, Canada; 2009; pp. 12-15; 36-45.
- [39] Senior G.D., Shannon L.K., Trahar W.J.; "The flotation of pentlandite from pyrrhotite with particular reference to the effects of particle size"; Division of Mineral and Process Engineering, P.O.; 1994; J. Mineral Processing; pp. 169-190.
- [40] T. Rosenqvist, "Principles of Extractive Metallurgy," McGraw-Hill; Kogakusha, Ltd. pp.209, 1974.
- [41] Tebogo P. and Edison Muzenda; "A Multistage Sulphidization Flotation Procedure for a low Grade Malachite Copper Ore"; World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering; Vol. 4, No. 9, 2010, pp. 26-32.
- [42] Técnicas experimentales básicas en flotación ([tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/III2/Capitulo4.pdf](http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/III2/Capitulo4.pdf)) (15/10/2014)





- [43] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015 (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2015-coppe.pdf>) (25/02/2015)
- [44] Una nueva técnica para medir Potencial Z; IESMAT S.A.; Malvern Instruments ([www.iesmat.com](http://www.iesmat.com)) (16/11/2015)
- [45] Villar G.E; Coloides; Impresora Ligu S.A. Montevideo, 1963, pp. 178-193.
- [46] Wills , Barry A.; Mineral Processing Technology; 6a. Edition, Oxford; Butterworth - Heinemann; 1997; ISBN 0750628383
- [47] [www.egyptarchive.co.uk/html/hidden\\_treasures/hidden\\_treasures\\_08.html](http://www.egyptarchive.co.uk/html/hidden_treasures/hidden_treasures_08.html) (15/02/2015)
- [48] [www.sciencedirect.com/Science/article/pii/S016666228680230X](http://www.sciencedirect.com/Science/article/pii/S016666228680230X) (15/02/2015)
- [49] [www.tandfonline.com/doi/abs/10.1050/01496398708058416#.UhkLdJWYSo](http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1050/01496398708058416#.UhkLdJWYSo) (15/02/2015)
- [50] Zeta Potential: An introduction in 30 minutes; Technical note; Malvern Instruments ([www.malvern.com.uk](http://www.malvern.com.uk)) (23/02/2015)
- [51] [www.codelco.com/historia-del-cobre/prontus\\_codelco/2011-06-03/222414.html](http://www.codelco.com/historia-del-cobre/prontus_codelco/2011-06-03/222414.html) (28/04/2015)





## ANEXOS

- *Cálculos de concentraciones molares (realizados para la preparación de las pruebas en cada caso de estudio, para los diferentes reactivos)*

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen (l)}} \text{ (Ecuación 1)} \quad \text{Moles} = \frac{\text{gramos (g)}}{\text{Peso molecular } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \text{ (Ecuación 2)}$$

De lo anterior se contaba con la concentración molar (M), el volumen; con lo cual se calculan los moles (Ecuación 1); teniendo el resultado con el peso molecular de la sustancia en estudio, de la ecuación 2 se obtienen los gramos a pesar para tener la concentración requerida.

- Cálculos de flotabilidad

Tanto para colas como para material flotado (concentrado)

$$\text{Concentrado (g)} = \text{Peso final (g)} - \text{Peso inicial (g)} \text{ (Ecuación 3)}$$

Para la flotabilidad de concentrado (% en peso)

$$\% \text{peso flotado} = \frac{\text{concentrado (g) de flotado}}{\text{concentrado (g) de flotado} + \text{concentrado (g) de colas}} * 100 \text{ (Ecuación 4)}$$

Para el material no flotado

$$\% \text{peso colas} = \frac{\text{concentrado (g) de colas}}{\text{concentrado (g) de flotado} + \text{concentrado (g) de colas}} * 100 \text{ (Ecuación 5)}$$

Recordando que el peso inicial y final incluyen los gramos del papel filtro utilizado, ya obtenido el concentrado (Ecuación 3); se obtienen los porcentajes de los pesos obtenidos tanto en el concentrado (material flotado), como en las colas (material no flotado), en las Ecuaciones 5 y 6.

