



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudios Potenciodinámicos del Depresor Schinopsis Balansae Sobre Pirita
Aplicado al Sistema de Flotación Selectiva de Menas Sulfuradas”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA
Juan Carlos González Bautista



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Antonio Huerta Cerdán**
VOCAL: **Profesor: Carlos Rodríguez Rivera**
SECRETARIO: **Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales**
1er. SUPLENTE: **Profesor: Vianey Torres Mendoza**
2° SUPLENTE: **Profesor: Armando Garnica Rodríguez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

Antonio Huerta Cerdán

SUSTENTANTE (S):

Juan Carlos González Bautista

DEDICATORIAS

A MIS PADRES

JUAN CARLOS GONZÁLEZ MARTÍNEZ
MARÍA EUGENIA BAUTISTA DE LA PAZ

Por todas las enseñanzas que me han dado en todos los aspectos, por siempre tenerme paciencia y darme todo el apoyo que un hijo puede pedir. Por darme la vida y estar en cada paso de esta.

A MI HERMANA

CIRCE PAMELA GONZÁLEZ BAUTISTA

Por acompañarme siempre como un brazo derecho ante mis debilidades, por ser una fuente de lucha y una inspiración espiritual. Por todos los momentos de riña y amor, por cada momento que me haz escuchado y aconsejado.

A MI ABUELO

ATILANO MARTÍNEZ BERUMEN

Por enseñarme en vida y muerte que trabajando diariamente se logran las metas, que no importa lo material si no el valor del trabajo. Por mostrarme y abrirme los ojos ante la mejor filosofía de vida, dar todo lo que tengas sin importar lo que recibas. Por enseñarme que no importa a que nivel puedes siempre alcanzar las estrellas.

A MIS PADRINOS

MIGUEL ANGEL DE LA PAZ TORRENTERA
MARGARITA DEL CARMEN BAUTISTA TORRENTERA

Por ser mis segundos padres y darme siempre guía y apoyo. Por enseñarme tanto de cómo luchar en familia y los valores como padres ante sus hijos.

A MI AMIGOS FAMILIARES

LUIS AUGUSTO REYES OSEGUERA
OTILIA CASAL BLAZQUEZ

Por darme consejo y apoyo a cada momento, sin ustedes no sería posible los pasos que ahora doy, por sus siempre sabias enseñanzas.

A MI PAREJA

PAULINA ISELA LAGUNAS ALVARADO

Por ser mi brazo derecho en mis momentos más íntimos de debilidad, por rescatarme cada vez que estoy en ellos. En cada pensamiento a futuro, en planes y en deseos siempre le haz puesto amor y paciencia. Por tus enseñanzas y pureza en mi vida.

A MI FAMILIA GONZÁLEZ

Por ser tan unidos a cada momento y mostrar temperamento cuando se requiere y paciencia cuando es necesario.

A MI FAMILIA BAUTISTA

Por ser un ejemplar de desarrollo y estabilidad, por darme la oportunidad de ser un hombre entre los hombres y un dichoso familiar de ustedes.

A MIS PRIMOS Y AMIGOS

A todos mis amigos y los primos que me han dado vivencias excepcionales, que me han motivado a terminar mis planes e iniciar otros nuevos. A todos ustedes por la amistad y optimismo.

A LA FAMILIA LAGUNAS ALVARADO

Por brindarme el invaluable apoyo brindado en los últimos pasos de la carrera, cada necesidad y urgencia me mostraron su incondicional presencia y ayuda.

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Por regalarme el universo, a mi alma matter le agradezco sus aulas y laboratorios, sus bibliotecas, estadios y recintos donde encontré enseñanza, deporte y cultura. Por darme humanismo para ampliar mi criterio. *Por mi Raza hablará el espíritu.*

AGRADECIMIENTOS

A MI ASESOR Y PROFESOR

ANTONIO HUERTA CERDÁN

Por su tiempo y paciencia, por su inspiración y excelente actitud. Sin estas cualidades la carrera no la hubiera podido vivir tan placenteramente como la cursé.

A MIS PROFESORES DE LA UNAM

Que bien todos me enseñaron lo mucho que los años le han enseñado a ellos, cada enseñanza en su diferente modo de impartirla me han hecho un mejor estudiante.

A MI JURADO

Por la amabilidad de su tiempo para revisar este trabajo de tesis y el tiempo para el examen profesional.

A MI TODOS LOS QUE HICIERON POSIBLE LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO DE TESIS.

“Conocimientos puede tenerlos cualquiera, pero el arte de pensar es el regalo más escaso de la naturaleza”

Rey Federico II “El grande”.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
CAPITULO I.....	2
1.1 Introducción.....	2
1.2 Objetivos.....	9
CAPÍTULO II.....	10
2.1 FLOTACIÓN.....	10
2.1.1 Definición de flotación.....	10
2.1.2 Historia de la flotación.....	12
2.1.3 Principios de la flotación.....	14
2.1.4 Colectores.....	19
2.1.5 Espumantes.....	21
2.1.6 Depresores.....	22
2.1.7 Schinopsis Balansae.....	23
2.1.8 Mecanismo de depresión.....	24
2.1.9 Mineral de pirita.....	25
2.2 ELECTROCINÉTICA.....	26
2.2.1 Método de extrapolación de Tafel.....	26
2.2.2 Bases termodinámicas.....	30
CAPITULO III.....	32
3.1 Experimentación.....	32
CAPITULO IV.....	39
4.1 Resultados pH 10.....	39
4.2 Discusión de resultados a pH 10.....	50
4.3 Resultados a pH 11.....	57
4.4 Discusión de resultados pH 11.....	68
4.5 Comparación entre pH 10 y pH 11.....	74

CAPITULO V.....	76
5.1 Conclusiones	76
CAPITULO VI.....	77
6.1 Bibliografía.....	77
6.2 Referencia Figuras	80
Apéndice A	81
Apéndice B	83

RESUMEN

Este trabajo tiene como fin estudiar una de las variables dentro de un caso específico del tipo de concentración selectiva, siendo un tema de constante innovación y desarrollo por los cambios de ambientes mineros en el país y el mundo. Actualmente en las plantas extractivas de plomo y zinc se busca aprovechar el material de interés, sin embargo el reto más grande es la presencia de hierro en la composición final al momento de concentrar el Plomo y Zinc. Este trabajo hace un estudio en específico a la depresión del origen de esta impureza conocida como pirita (sulfuro de hierro, FeS_2) que en los procesos de flotación suele ser arrastrado y provoca un proceso menos “limpio” al momento de concentrar minerales como el Zinc o el Plomo.

Ya con anterioridad se han realizado estudios electroquímicos en el proceso de flotación para estudiar más a fondo el comportamiento de dicho proceso y poder aprovechar mejor el material con valor de una mina. Sin embargo, estos métodos no siempre son los más utilizados en las plantas ya que la experimentación académica suele aproximarse a la naturaleza de la mina solo dependiendo de la naturaleza del mineral con el que se trabajó en laboratorio, En este trabajo se ocupó un mineral de FeS_2 de la mina localizada en el estado de Guanajuato y se ocuparon equipos y reactivos del Departamento de Metalurgia en la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Se hicieron estudios electroquímicos potenciodinámicos sobre el mineral pirita FeS_2 , se empleó como reactivo depresor el T5 Schinopsis Balansae con el objeto de conocer etapas importantes de la interacción mineral-depresor favoreciendo la depresión de dicho mineral. El mecanismo de adsorción está determinado por la rapidez de reacción de oxidación del mineral.

CAPITULO I

1.1 Introducción

La minería es una actividad económica primaria ya que el producto de ésta se extrae directamente de la naturaleza. Es una de las más importantes actividades productivas del país, a partir de ésta se pueden obtener los minerales directamente del subsuelo. Se puede clasificar la materia a extraer en tres tipos, los minerales metálicos, los minerales no metálicos y los productos energéticos.

Los productos inorgánicos que se ocupan actualmente en la civilización son de una amplia gama de usos y demandas. Los metales han desarrollado a la humanidad de diferentes maneras, desde un principio bélico han ayudado a conquistar naciones enteras pero así mismo han podido salvar vidas y generar avances infraestructurales en las naciones de modo tal que ahora nos hemos hecho dependientes completamente de estos materiales, en promedio el hierro o su aleación más ocupada, el acero, tiene un consumo per-cápita anual de 234kg/persona a nivel mundial y en el caso del cobre la demanda en el 2013 fue de 22 500 000 toneladas a nivel mundial. Estas cifras solo demuestran un número fijo sin embargo la tendencia aumenta conforme aumenta los habitantes y los usos que le encontramos a los metales en las nuevas tecnologías siendo estas cada vez más variadas.

México goza de un lugar geográficamente rico en los tres tipos y hablando específicamente de los minerales metálicos, México hace más de 20 años ha encabezado las listas como uno de los principales países mineros-metalúrgicos en el mundo, siendo el principal productor de plata y fluorita a nivel mundial y colocándose en el listado de los 10 más en metales como Cobre, Zinc, Plomo, Oro,

etc. [Ref. 28] Esto permite que los estudios especializados en el beneficio de minerales y las técnicas de concentración sean de amplia ocupación en las diferentes plantas del país. Ya que entre mayor conocimiento de nuevas y más avanzadas técnicas para que este sector económico se desarrolle permite el avance económico del país y la creación de nuevos empleos al desarrollarse nuevos proyectos mineros y con mayor alcance. Por eso la importancia de los estudios en laboratorios a nivel académico o industrial es fundamental para el conocimiento de variables y mecanismos de los procesos en las plantas concentradoras.

México al ser un país rico en metales ha tenido una revolución muy grande en cuanto a la inversión extranjera para la explotación de minerales. Teniendo en el 2012 una inversión total de 7 647 millones de dólares, México experimentó un incremento de 36.3% con relación al año anterior. Siendo Canadá, Estados Unidos de América, China, Australia, Japón, Corea del Sur y Reino Unido los países que encabezan la lista de la distribución de origen de las empresas minero-metalúrgicas con inversión en México, estos países ocupan un 96.86% del total de 285 empresas que han invertido en el país. Las etapas de inversión se pueden dividir en exploración, producción, suspensión y desarrollo. Para el 2012 en México existían 857 proyectos de inversión de los cuales 668 eran de exploración, 83 producciones, 69 suspensiones y 37 en desarrollo. Con esto se han generado 328 555 empleos a nivel nacional en el sector minero-metalúrgico. Siendo los estados Sonora y Chihuahua los más beneficiados por la extracción. [Ref. 28]

En 2012 México presentó un incremento de 12.0% en el valor de producción minera, en la cual el cobre tuvo gran participación ya que esta experimentó un incremento de 11.6% con un volumen de 439 500 toneladas. El desempeño de la mina Buenavista de Grupo México impulsó un récord en la producción de 200 100 toneladas de este mineral. Las inversiones de la empresa han consolidado su capacidad productiva y se estima que se continuara potenciando. [Ref.28]

Así mismo los datos sobre los minerales de Zinc y Plomo en el país son muy representativos, para el Zinc se obtuvo un incremento en su producción de 2.91% siendo para el 2012, 16 923 millones de pesos, participando con un 4.36% de la exportación de minerales del país. Y para el caso del plomo se tiene una producción de 6 463 millones de pesos para el 2012, mostrando un incremento así mismo del 5.11% con respecto el año anterior. Para el 2014, México ocupa el 6to lugar en la producción de Zinc con un 5.1% de la participación total. Y para este mismo año en el plomo México se posicionó en el 5to lugar con una participación del 4.7% de la producción total anual. [Ref. 27 y 28]

La importancia de que México tenga inversión extranjera y un buen número en la extracción anual con respecto el mundo es por exportación que genera, siendo la principal fuente de ingresos de la explotación ya que México no es un país que se encuentre en los de mayor consumo, en 2012 el comercio total de productos minero metalúrgicos sumó 32.8 mil millones de dólares, monto 0.3% menor a los 32.9 mil millones de dólares de 2011. En tanto a exportaciones se sumó una cantidad de 22.7 mil millones de dólares, teniendo este valor un incremento de 0.4% con respecto el 2011, por ende las importaciones fueron por 10.1 mil millones de dólares. En México se cuentan actualmente con yacimientos importantes de diferentes minerales, entre estos los óxidos de hierro, siendo estos procesados en forma rentable, la pirita no entra en este caso ya que al ser un sulfuro requiere una mayor cantidad de energía para transformar el mineral en hierro. Esto hace que sea un mineral eliminado como impureza que se encuentra asociado a muchos otros minerales sulfurados. [Ref.28]

El cobre por su parte fue el mineral con tercer mayor participación en valor de producción con una cantidad de 52.3 mil millones de pesos corrientes, ocupando el 22.5% de participación en la producción, siendo Sonora, San Luis Potosí y Chihuahua los estados con mayor producción y registrando un valor de 3.5 mil millones de dólares en exportación. Esto representa un gran reto para la industria minero-metalúrgica mexicana de alcanzar nuevas metas en la producción y para

esto se están desarrollando nuevas técnicas y tecnologías para la extracción de este metal. [Ref. 28]

Más recientemente en el 2014, México tiene presenta una situación prometedora, que si bien no ha resultado su estado más óptimo se mantiene en buenos números. El producto interno bruto creció 3.4% y del cual la minería representó un 3% PIB a nivel nacional y un 8.9% PIB a nivel industrial. Del pico obtenido en 2012, la situación actual presenta un valor de la producción minero-metalúrgica de 196.9 miles de millones de pesos. [Ref. 27]

El sector minero enfrentó una mayor carga fiscal, debido a la nueva reforma energética que entró en vigor en el 2014, la cual incorporó tres nuevos derechos a la minería. El derecho especial del 7.5%, el derecho extraordinario del 0.5% a los ingresos derivados de la enajenación del oro, plata y platino; y el derecho adicional sobre minería que señala pagar un 50% más de la cuota estipulada por concesiones no exploradas o no explotadas durante dos años continuos. [Ref. 27]

En el aspecto laboral, el 2014 presentó incremento en el empleo generado por la industria minero-metalúrgica, siendo 341000 personas desarrollándose en este sector de manera directa. [Ref. 27]

Esto nos presenta una situación de oportunidad ante la constante adaptación del gobierno y necesidades de la industria. México actualmente tiene como reto llegar al antiguo pico productivo y de atracción a inversiones y superarlo, dicho pico se presentó en el 2012 siendo un máximo histórico. Para lograr dicho reto se requieren nuevas técnicas de ahorro de costos y eficiencias en la utilización de energía.

Con frecuencia se presentaba el procesamiento de minerales como un arte antiguo y no como una ciencia, afortunadamente en la actualidad ya se ha cambiado este pensamiento y ha beneficiado a la ingeniería y ciencia en este campo. Actualmente el principal país que se encuentra desarrollando investigación sobre el beneficio de minerales es China, ocupando el mismo sitio para la investigación de

beneficio y concentración del cobre. Si bien estos estudios han conducido a enormes adelantos en nuestra capacidad de análisis a las operaciones unitarias del procesamiento en minerales aún queda mucho campo de investigación siendo los métodos orgánicos los que más presentan innovación.

El beneficio de minerales empieza después de la extracción del mineral a la planta de preparación mecánica, las bandas transportadoras o el transporte del mineral a las trituradoras permiten disminuir el tamaño de partícula a dimensiones permitidas para que avancen al siguiente proceso, esto se realiza a través de cribas que funcionan como selectores por dimensión, el proceso de triturado puede llevar varias etapas y/o configuraciones dependiendo de la dureza del mineral; posteriormente el proceso de molienda se lleva a cabo en molinos autógenos, de bola y/o de barra, libera el material de valor y pasan por otro proceso de selección de partícula, esta vez siendo un hidrociclón o un clasificador helicoidal que cumpla con esta tarea. Después de esta preparación del mineral, la parte de selección o mejor dicho concentración entra en acción, para esto existen varios métodos y se ocupan según las propiedades del mineral, son métodos físicos, químicos o físico-químicos. Los métodos físicos dependen mucho de propiedades físicas, así como la densidad, capacidad magnética, peso específico, entre otras. Los métodos de concentración químicos son aquellos que ocupan propiedades del mineral para separarlos, las principales propiedades aquí son: afinidad química, afinidad electrónica, disociación, entre otras. Y así por último existen los métodos físico-químicos que se sostienen bajo propiedades físico-químicas como la adhesión, hidrofobicidad, hidrofiliidad, etcétera. La fase de concentración es la más compleja y basta en cuestión de variedades, es por ello que la investigación actual se centra en aumentar la capacidad de concentración, en ésta se busca tener el mejor aprovechamiento.

La flotación es un método de concentración fisicoquímico que es usada ampliamente en la minería. Este método es predilecto ya que al ser un método selectivo permite realizar separaciones específicas de minerales complejos. En un

principio se utilizó para separar sulfuros de cobre, plomo y zinc, y hoy en día se tratan minerales oxidados y hasta minerales no metálicos. [Ref. 1]

La flotación por espuma es el método de concentración más utilizado a nivel industrial, en él es recomendable trabajar al mineral en tamaño entre 10 y 100 micras (mallas 180 y 250). Es esencial para este método de concentración el agua en la cual el efecto de la gravedad específica de un mineral decrece debido al efecto de las burbujas.

En Resumen los pasos que se deben de seguir para realizar la flotación son:

1. Moler la mena en agua a un tamaño máximo de 53 micras
2. Disolución de la pulpa a una consistencia de 15 a 30 sólidos en peso,
3. Adición a la pulpa de una pequeña cantidad de agentes inorgánicos acondicionantes, los cuales tienen un determinado número de funciones a realizar.
4. Adición del agente colector el cual tendrá la función de adherir la partícula a la burbuja de aire.
5. Adición del agente depresor
6. Adición del agente espumante
7. Aireación por agitación o por inyección de aire a través de un fondo poroso
8. Separación de partículas por el transporte hacia la espuma desde el seno de la pulpa líquida que contiene partículas inertes que no fueron acondicionadas por el colector.

Los concentrados valiosos de la flotación por espuma pueden ser ya sea el producto de la espuma que se recoge en la parte superior o bien el producto de subflujo, a esto se le conoce como flotación directa o indirecta respectivamente. En general para el caso de minerales sulfurados tales como el cobre, plomo, zinc, los

productos valiosos se recolectan para la espuma, mientras los productos indeseables como la sílice en grado elevado aparecerán en el subflujó.

En el mundo se han realizado diferentes estudios, con el objeto de conocer a profundidad los mecanismos de reacción que a partir de los cuales se han sentado las bases del conocimiento de las interacciones mineral-colector, sin embargo estos estudios no han sido aplicados en forma directa, si no que se relacionan al proceso de manera indirecta, por medio de relaciones químicas equivalentes, logrando un comportamiento análogo de las partículas en el proceso real determinando el efecto de estas variables.

No obstante los estudios que tienen mayor aplicación práctica en la industria son las conocidas pruebas de flotación. 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 también el diagrama de flujo y los datos relacionados. Las pruebas de flotación también se llevan a cabo para mejorar los procedimientos y para el desarrollo de nuevos reactivos. Por lo que las pruebas de flotación por lotes son comúnmente utilizadas. Las pruebas de laboratorio también ayudan a determinar la veracidad de hipótesis sobre nuevos reactivos, así como la concentración a utilizar de estos en el proceso de flotación.

1.2 Objetivos

- Conocer el efecto de la concentración del depresor T5 (Schinopsis Balansae) sobre un mineral de pirita puro a partir de pruebas método potenciodinámico.
- Conocer las variables efectivas en el proceso de depresión mediante técnicas electrocinéticas.
- Determinar el mecanismo y orden de reacción del reactivo Schinopsis Balansea sobre el mineral de pirita a través de pruebas experimentales por un método potenciodinámico.
- Obtener resultados y sentar bases de un trabajo potenciodinámico que sirvan de guía para la futura en la investigación de este depresor.

CAPÍTULO II

2.1 FLOTACIÓN

2.1.1 Definición de flotación

La flotación es un proceso fisicoquímico de concentración o separación de minerales el cual ocupa las propiedades superficiales y electroquímicas de un material específico.

Descripción del proceso.

Los principios de la flotación en espuma son:

- Los minerales normalmente se humedecen por el agua pero pueden ser acondicionados con reactivos que los volverán repelentes al agua (hidrofóbicos).
- La hidrofobicidad puede ser creada en minerales específicos dentro de una pulpa mena- agua.
- Los choques entre las burbujas de aire y los minerales que se han hecho hidrofóbicos darán por resultado la coalición entre las burbujas y dichos minerales.
- Las partículas de mineral húmedas no se unirán a las burbujas de aire.

Por consiguiente, la flotación en espuma como se aplica a las menas consiste en:

- a) El acondicionamiento de la mena para hacer hidrofóbicos los minerales de interés sin afectar a los otros minerales
- b) El paso ascendente de la corriente dispersa de burbujas de aire a través de la pulpa.

Estos procedimientos ocasionan que los minerales se adhieran a las burbujas con las cuales se elevan hasta la superficie de la celda de flotación. Los otros minerales no deseados se quedan atrás y abandonan la celda a través de un sistema de descarga. La parte final del proceso de flotación es la creación de condiciones que provocan que las burbujas formen una espuma de corta vida, suficiente para que alcancen la superficie de la pulpa. Esto evita que las burbujas revienten durante el recorrido lo cual provocaría la caída de las partículas de mineral de interés y, en cambio permite que la espuma portadora del material de interés se derrame en las celdas. La espuma se recoge en una serie de canales próximos a las celdas de flotación, donde se reduce de volumen y fluye hacia un tanque recolector. Esta espuma, después de eliminar el agua, constituye el concentrado del material de interés.

La flotación siempre se efectúa por etapas; el propósito de cada una depende de los tipos de minerales en la mena. Por ejemplo, en una mena de sulfuro Cu-Ni, la primera etapa debe ser la flotación de un concentrado masivo Cu-Ni y la segunda etapa puede ser la flotación selectiva de los minerales de cobre a partir de este concentrado masivo. Por supuesto, que se deben emplear reactivos diferentes para efectuar estas dos etapas de separaciones.

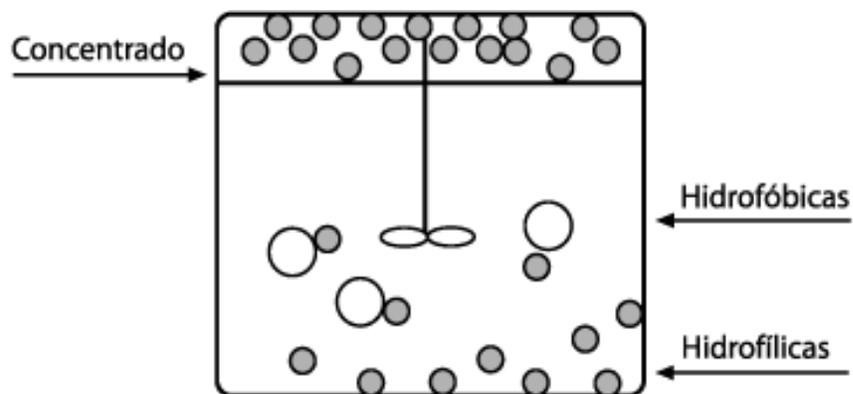


Figura 1. Esquema general de una celda de flotación [Ref. 31]

2.1.2 Historia de la flotación.

Históricamente hablando, se ha aceptado que Alcide Froment en 1903 descubrió y aplicó lo que actualmente se conoce como flotación por burbujas. En general, la investigación de Froment consistió en agregar un ácido débil a una pulpa compuesta de agua y mineral finamente molido, el ácido por acción química formaba burbujas de gas, las cuales entraban en contacto con el mineral sulfurado y transportaban las pequeñas partículas de mineral a la superficie por efecto de flotación. Con estos experimentos, Froment probó la certeza de sus teorías.

Desde entonces la tecnología ha probado que no todas las burbujas actúan de la misma manera cuando trabajan en la recuperación de las partículas minerales, por ejemplo se ha demostrado que con partículas pequeñas las burbujas grandes no son tan eficientes como las burbujas pequeñas cuidadosamente controladas. Esto se debe al área superficial de las burbujas y no las dimensiones de ellas, la que determina la cantidad de mineral que puede ser arrastrado hasta la superficie del líquido.

La patente más antigua que puede ser considerada en relación al proceso de flotación fue otorgada al metalurgista inglés William Hauness en 1860. Este hombre fue el primero en descubrir los diferentes grados de mojabilidad de los minerales y aprovechando esta característica, desarrolló el proceso de flotación aceitosa basándose en el principio de inmiscibilidad agua-aceite.

En 1886, Carrie Evenson adiciona ácido sulfúrico a la pulpa mineral para obtener un pH más bajo logrando con esto una mejor acción de los aceites sobre las partículas.

Posteriormente, Cattermole experimenta adicionando diferentes tipos de aceites, ácidos y álcalis logrando obtener mejorías en los procesos anteriores. El primer proceso con uso masivo industrial, fue la versión de Potter en 1901, aplicando a la recuperación de zinc a partir de las colas con contenidos de 20% de este metal acumuladas en una planta de beneficio australiana donde trato 6 millones

de toneladas, con recuperaciones tan bajas que en la actualidad parecerían ridículas. Elmore del Reino Unido en 1904 crea la flotación por espuma introduciendo aire dentro de la pulpa para obtener burbujas. En 1906 Sulman, Picard y Ballot logran la creación de burbujas por medio de agitación violenta. Con este proceso aplicado en pulpas ácidas y con aceites no selectivos como colectores, se proporcionó un método muy económico para la concentración de minerales sulfurosos durante el periodo 1906 a 1925, resultando, inaplicable a minerales complejos tales como Cu-Pb, Pb-Zn-Fe, Cu-Pb-Zn-Fe, Zn-Cu-Fe y Cu-Fe

McIntoch, metalurgista de Denver, Colorado fue el primero en empezar a flotar los sulfuros de cobre utilizando todas las experiencias de sus antecesores, siendo también el precursor de los métodos de flotación en México. Lyster en 1912, experimenta la flotación en medios alcalinos, descubriendo así la flotación diferencial.

En 1913 Owen introduce el aire por el fondo de las celdas y Bradford utiliza por primera vez un reactivo: El sulfato de cobre, como activante de la esfalerita, sulfuro de zinc. Actualmente este reactivo es conocido como el activante universal.

Perkins y Sayre en 1917 comienzan a experimentar con reactivos solubles no espumantes de origen orgánico para la modificación selectiva de las superficies de minerales por flotar. Sheridan y Griswold en 1922 descubren el uso específico de cianuro como depresor en pirita y esfalerita en presencia de galena.

Los procesos modernos de flotación, se considera que empezaron en 1923 cuando Keller y Lewis descubrieron el uso de Xantatos como colectores minerales y Whitworth al año siguiente introduce los aerofloats.

El proceso de flotación constituye hoy en día el más eficiente, más difundido y complejo de todos los métodos de concentración utilizados en las plantas de beneficio.

2.1.3 Principios de la flotación

En la concentración por flotación el mineral de interés se transfiere a la espuma o fracción flotante dejando en la pulpa o en los estériles la ganga. Esta es la llamada flotación directa opuesta a la flotación indirecta o inversa en la cual la ganga es separada de la mena, en la fracción flotada.

Las burbujas de aire solamente se adhieren a las partículas minerales si estas desplazan el agua de la superficie mineral, lo que sucede únicamente si el mineral repele en cierta medida al agua, esto es si su comportamiento es hidrófobo. Una vez que las partículas de aire alcanzan la superficie, pueden continuar sosteniendo la partícula de mineral solo si forman una espuma estable; de otro modo revientan y cae la partícula de mineral. Para alcanzar estas condiciones es necesario usar reactivos químicos conocidos como reactivos de flotación.

Los reactivos de flotación que se utilizan en este proceso son:

- **Reactivos espumantes:** alteran la tensión superficial de líquidos. Se agrupan hasta formar una fase distinta del resto del fluido, formando una espuma que separa el mineral del resto de la ganga.
- **Reactivos colectores:** favorecen la condición hidrofóbica y aerofílicas de las partículas de sulfuros de los metales que se quieren recuperar, para que se separen del agua y se adhieran a las burbujas de aire.
- **Reactivos depresores:** evitan la recolección de otras especies minerales no deseadas en el producto que se quiere concentrar. Promoviendo la hidrofiliidad del material y evitando que este flote. El objeto de este trabajo se enfoca en el efecto de un depresor sobre la pirita.

- Modificadores de pH: sirven para estabilizar la acidez de la pulpa en un pH determinado, proporcionando el ambiente adecuado para que el proceso de flotación se desarrolle con eficiencia.
- Activadores: estos aumentan la flotabilidad de ciertos minerales, mejorando o ayudando la adsorción de un colector. La función de un activante es contraria a la función depresora y los reactivos de este tipo sirven para mejorar la adsorción de los colectores sobre la superficie de los minerales o para fortalecer el enlace entre la superficie y el colector.

Los reactivos colectores casi siempre consisten en moléculas heteropolares, las cuales tienen un extremo polar cargado y un extremo no polar (hidrocarburo). Estas moléculas tienden a unir su extremo polar a la superficie de mineral (polar), dejando el extremo de hidrocarburo no- polar extendido hacia fuera. Esta orientación es la que imparte el carácter hidrofóbico a las superficies del mineral acondicionado.

Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie de este coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada, los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas, los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

Inicialmente, 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 Stern. Otros iones positivos son atraídos por el coloide, pero ahora son rechazados por la capa Stern y por otros iones

positivos que intentan acercarse al coloide, así se forma una capa difusa de contra-iones.

Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, que disminuye gradualmente con la distancia, hasta lograr un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la solución.

En la capa difusa hay un déficit de iones negativos con la misma carga del coloide llamados co-iones. Su concentración incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contra iones de la capa Stern y de la capa difusa se nombran doble capa y su espesor depende del tipo de concentración de los iones en solución.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución, el cual tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa.

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 las fuerzas entran en juego.

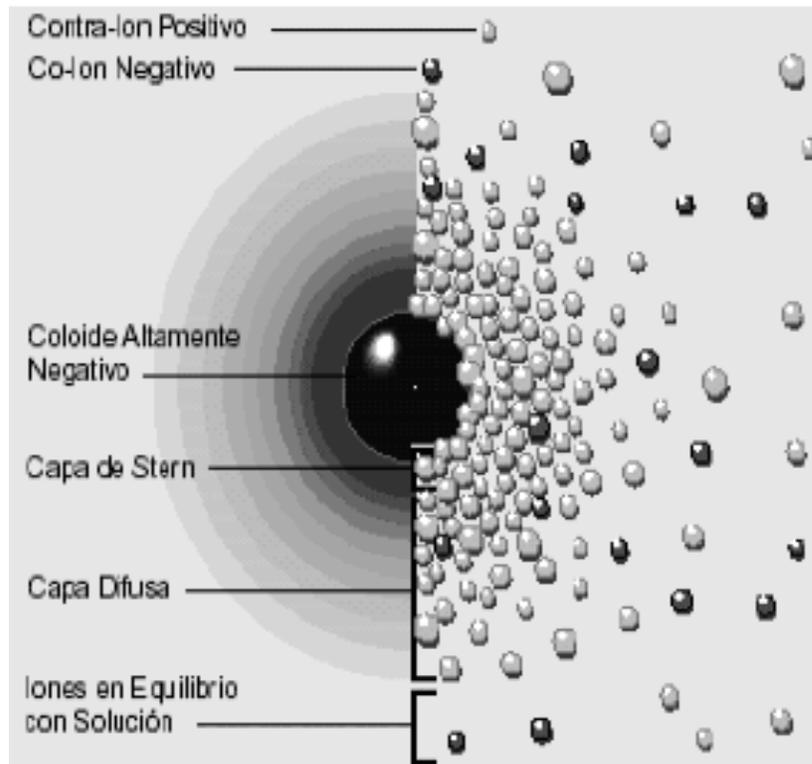


Figura 2. Esquema de un sistema coloidal- líquido [Ref. 32]

El punto particular de interés es el potencial donde se unen la capa difusiva y la de Stern. Este potencial se conoce como el potencial zeta, el cual puede ser medido de manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse.

La eficiencia de la flotación, depende del grado de adsorción entre el colector y el mineral, el cual puede ser controlado por el potencial zeta de las partículas.

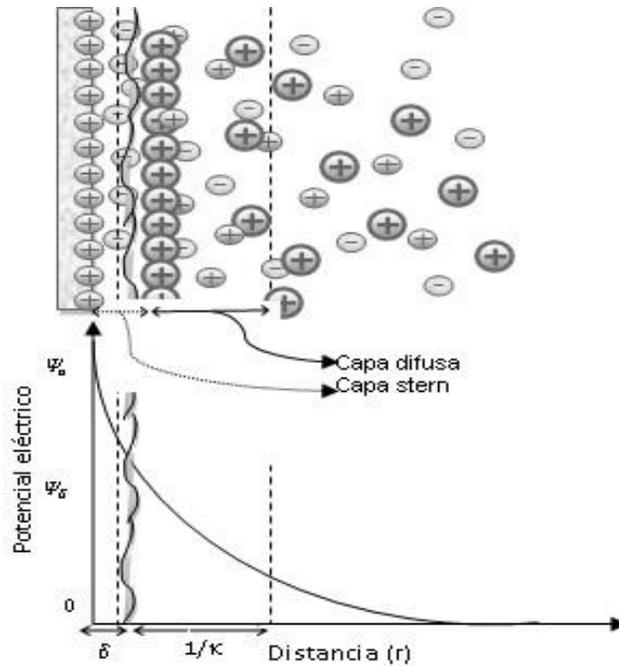


Figura 3. Relación potencias vs distancia de coloide [Ref. 33]

La flotación de minerales es una técnica que se ocupa en gran cantidad de minas por su capacidad de seleccionar específicamente el material que se desea separar. Actualmente los estudios sobre la flotación son muy diversos ya que se presentan siempre retos en la naturaleza de los minerales y es por eso la razón de este trabajo. En México se presentan nuevas oportunidades para aprovechar el cobre, zinc y plomo como materiales de valor, a pesar de que en la mayoría de las menas o tierras enriquecidas se tienen minerales del tipo sulfuro, que presentan un problema a resolver por parte de la industria y los institutos de investigación. Los minerales sulfurados tienen que ser tratados por diferentes métodos extractivos donde participan en la mayoría de sus casos el beneficio de mineral, la pirometalurgia, hidrometalurgia y electrometalurgia, tal es el caso de la pirita (FeS_2) el cual es una buena fuente de hierro con un porcentaje de este elemento de 46.57%.

2.1.4 Colectores

Todos los minerales se clasifican en dos tipos, no polares y polares, según sus características superficiales. Las superficies de los minerales no polares se identifican por enlaces moleculares relativamente débiles. Los minerales están compuestos de moléculas covalentes que se mantienen juntas por fuerzas de Van der Waals; las superficies no polares – no polares no se unen tan fácilmente a los dipolos de agua y por consiguiente son hidrofóbicos. Los minerales de este tipo como el grafito, azufre, molibdenita, diamante, carbón y el talco, tienen alta flotabilidad natural. Es decir es posible flotar a estos minerales sin ayuda de agentes químicos.

Para flotar los minerales se les debe impartir cierta calidad hidrofóbica. Para lograrlo se les agregan surfactantes a la pulpa, conocidos como colectores, observando un tiempo de adsorción, denominado periodo de acondicionamiento. Los colectores son compuestos químicos que toman a los minerales seleccionados 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 superficie del mineral de la burbuja de aire, hasta un nivel tal que la adhesión de la partícula a la burbuja de aire puede hacerse por contacto. Las moléculas de colector pueden ser compuestos ionizados que son prácticamente insolubles y tornan repelente al agua del mineral cubriendo la superficie de este con una delgada capa.

Los colectores más utilizados en la flotación de minerales son los Xantatos que se clasifican en ionizados, del tipo aniónico con un grupo oxidrilo en su cadena. Los Xantatos son productos sólidos usados en la flotación de minerales sulfurados y metálicos. Los componentes básicos son: bisulfuro de carbono, la sosa o Potasa Cáustica y un determinado Alcohol; el cual, le otorga las propiedades colectoras en el circuito de Flotación para los minerales metálicos y poli metálicos. Todos los Xantatos son solubles en agua.

Como todos los colectores aniónicos, mientras mayor es la longitud de la cadena hidrocarbonada, más poderosa será la repulsión al agua que se produzca pero no obstante la solubilidad disminuye, estos colectores se utilizan generalmente en cadena corta en virtud de la ventaja que representa ser más selectivos. Los xantatos se preparan haciendo reaccionar un hidroxilo alcalino, un alcohol y disulfuro de carbón como anteriormente se mencionó:



Donde la R es el grupo hidrocarburo que normalmente contiene desde uno hasta ocho átomos de carbono. Los Xantatos que más se usan son los etílicos, isopropílico, isobutílico y ámilico, así como en menor grado el hécilico. El xantato étílico de potasio KEX es típico y tiene la siguiente estructura:

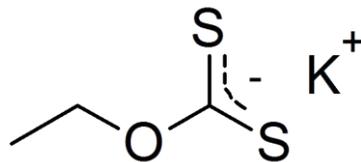


Figura 4. Estructura del Xantato Étílico de Potasio (KEX)

La reacción entre los minerales sulfurados y los colectores es compleja se asume que los xantatos se adsorben sobre la superficie de los minerales sulfurados debido a las fuerzas químicas entre el grupo polar y la superficie resultando xantatos insolubles de mineral fuertemente hidrofóbicos. Se considera que la reacción del xantato con los productos de oxidación de la superficie de sulfuro a través de un proceso de intercambio iónico es el mayor mecanismo de adsorción para la flotación de sulfuros. Empero, un alto grado de oxidación superficial, acompañado por la formación de sulfatos que reaccionan rápidamente con los xantatos, impide la flotación puesto que los xantatos metálicos formados escaman el mineral.

Para lograr una buena eficiencia en la acción del xantato, es importante controlar la velocidad de oxidación del mismo.

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de oxidación, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objetivo de determinar la velocidad de oxidación. Estos los métodos están basados en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área, y el tiempo con el flujo de corriente.

La ventaja de estos métodos reside en cuanto que se puedan realizar en tiempos relativamente cortos, a la alta fiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la oxidación de una manera continua mediante una polarización externa impuesta.

2.1.5 Espumantes

Cuando las superficies minerales se vuelven hidrofobias por el uso de colector, la estabilidad de la adhesión de la burbuja depende en gran parte de la eficiencia del espumante. El comportamiento ideal del espumante ocurre totalmente en la fase líquida y no influye sobre el estado de la superficie del mineral. Sin embargo, en la práctica hay una interacción entre el espumante, el mineral y otros reactivos y la selección de un espumante apropiado para una mena en particular solamente se puede hacer después de un arduo trabajo de pruebas. [Ref. 29]

En la flotación de minerales sulfurados es práctica común emplear al menos dos espumantes y más de un colector. Los espumantes en muchos aspectos son similares químicamente a los colectores iónicos y en realidad muchos de los colectores, como los oleatos son espumantes poderosos para usarlos como espumantes eficientes, ya que la espuma que producen es demasiado estable para permitir el transporte eficiente a otro procesamiento. El aumento de espuma sobre

la superficie de los espesadores y el espumado excesivo en las celdas de flotación, son problemas que se presentan en muchas plantas del procesamiento del mineral.

Un buen espumante debe tener el poder colector despreciable y también producir una espuma que sea solo bastante estable para facilitar la transferencia del mineral flotado desde la superficie inferior de la celda hasta la superficie expuesta al ambiente de la misma.

2.1.6 Depresores

Se conoce como depresor al reactivo de la flotación que desactiva la polaridad de un material, al realizar esta acción se modifica la superficie de algo que no se quiere flotar y por ende su naturaleza al momento de inyectar aire.

Los depresores entran en la categoría de los reactivos modificadores, donde también se encuentran los reguladores de pH, dispersantes, floculantes, sulfurizantes y los activadores. El papel de estos modificadores es precisamente preparar las superficies de los minerales para la adsorción o desorción de un cierto reactivo sobre ellas y crear en general en la pulpa condiciones propicias para que se pueda efectuar una flotación satisfactoria.

Los depresores más comunes en la industria son los siguientes:

NaCN, ZnSO₄, K₂Cr₂O₇, NaHPO₄, CMC, NaHSO₃

El trabajo de esta tesis presenta un depresor orgánico, denominado *Schinopsis balansae* (quebracho colorado) para su posible ocupación a niveles industriales, se conoce con anterioridad que el quebracho así como el ácido tánico deprime la calcita y la dolomita.

Se sabe que el cianuro de sodio logra deprimir la pirita pero el uso de cianuro representa varios defectos y riesgos, por ejemplo, el uso de NaCN en exceso en los circuitos de Pb o Bulk deprimen los sulfuros de Pb y Ag y activan los sulfuros de Zn

al subir el pH y el defecto es que flota mucho hierro y ensucia así el concentrado, sin añadir claro las condiciones necesarias para manipular el cianuro ya que es un reactivo riesgoso a la salud.

2.1.7 Schinopsis Balansae

El quebracho colorado Chaqueño (*Schinopsis Balansae*) es un árbol nativo de la región de Sudamérica, es muy apreciado por su madera la cual es utilizada en la ebanistería y por su alto contenido de taninos. Crece en la región de gran Chaco, que se encuentra en los países de Argentina, Brasil, Paraguay y Chile.

El quebracho tiene varios usos en la actualidad, en la medicina se conoce para tratar la disentería y externamente para lavar heridas y úlceras cutáneas. En el uso forrajero las hojas constituyen un buen recurso siendo de gran provecho para el ganado. En tanto al uso ritual este árbol también representa de manera importante la cultura indígena, sabiendo que para sus pueblos originarios que habitan Paraguay los árboles y otras plantas tienen un mismo origen místico. Por ejemplo, algunas etnias hablan de hombres que se volvieron árboles debido a un acontecimiento por lo general trágico.

En la minería es un reactivo recién ocupado a nivel laboratorio teniendo aún gran campo de investigación para su ocupación a nivel industrial

Schinopsis Balansae es una serie de monómeros, taninos condensados que forman un polímero interno en el árbol que lo genera. Estos taninos se forman a partir de simples carbohidroxilatos (hexosas, pentosas, ciclitoles, disacáridos y glucuronatos complejos, estos últimos aumentan o disminuyen la viscosidad dependiendo de la variación de su concentración. La *Schinopsis Balansae* llamado T5 es color marrón como el tronco del árbol del que procede y contiene la siguiente estructura química.

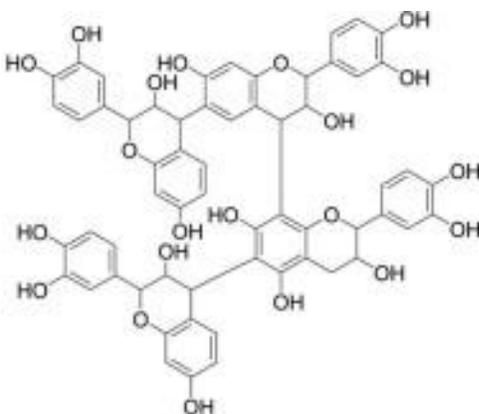


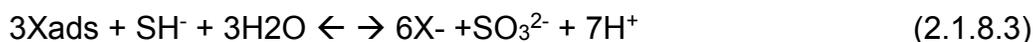
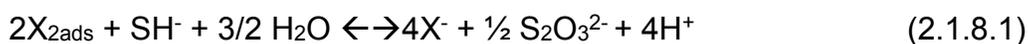
Figura 5. Molécula del Schinopsis Balansae T5

2.1.8 Mecanismo de depresión

El mecanismo de depresión se realiza usualmente a través de una adsorción competitiva con las especies colectoras. En 1934 Barsky utilizó los resultados experimentales de Wark y Cox para indicar que el ion (OH^-) puede competir con los iones Xantato (X^-) por los mismos sitios de adsorción en los minerales sulfurados ($[\text{X}^-]/[\text{OH}^-] = \text{constante}$).

En las flotaciones de Cu-Mo típicas, el concentrado es primero recuperado y después los minerales de cobre son deprimidos selectivamente, esto con el fin de producir concentrados separados de cobre y molibdeno. Para alcanzar esto los depresores tales como el ion CN^- y el ion HS^- desplazan la película de colector de la superficie de mineral, también el calor es utilizado para destruir el colector. Una vez que las superficies de los minerales están limpias la hidrofobicidad natural de la molibdenita permite separarla de los minerales de azufre.

Las reacciones para el ion hidrosulfuro



2.1.9 Mineral de pirita

Nombre	Pirita
Formula	FeS_2
Sist. Cristalino	Cúbico
Lustre	Metálico
Fractura	Regular o concoidea
Densidad	4.95-5.1 g/cm ³
Dureza (Mohs)	6-6.5
Tenacidad	Frágil
Magnetismo	Magnética después de calentar.



Figura 6. Pirita de la mina Ampliación a Victoria en la Rioja, España. [Ref. 34]

2.2 ELECTROKINÉTICA

2.2.1 Método de extrapolación de Tafel

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de oxidación/reducción controlada por transferencia de carga, permite determinar la velocidad de oxidación y reducción

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$E_a = a + b \log(i) \quad (2.2.1.1)$$

$$E_c = a - b \log(i) \quad (2.2.1.2)$$

En donde b, es la pendiente de Tafel.

Las ecuaciones anteriores corresponden a la forma general de una recta

$$y = bx + a$$

Una representación gráfica de E vs. Log i, debe ser una línea recta de pendiente b y ordenada en el origen a.

Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódicas y catódicas de la representación gráfica E vs. Log i.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga.

$$i = i_0 \exp \left[\frac{\beta n F E_a}{RT} - \frac{(1 - \beta) n F E_c}{RT} \right] \quad (2.2.1.3)$$

Para $E > 120$ mV se tiene

$$i_c = i_{red} \exp \left[- \frac{\beta n F E}{RT} \right] \quad (2.2.1.4)$$

$$i_a = i_{ox} \exp \left[- \frac{(1 - \beta) n F E}{RT} \right] \quad (2.2.1.5)$$

Donde:

$$i_{red} = nFk_{red}[C_{ox}] \quad (2.2.1.6)$$

$$i_{ox} = nFk_{ox}[C_{Red}] \quad (2.2.1.7)$$

Este método de manera gráfica propone formar dos líneas que intersecten a partir de las curvas $\log(i)$ vs E .

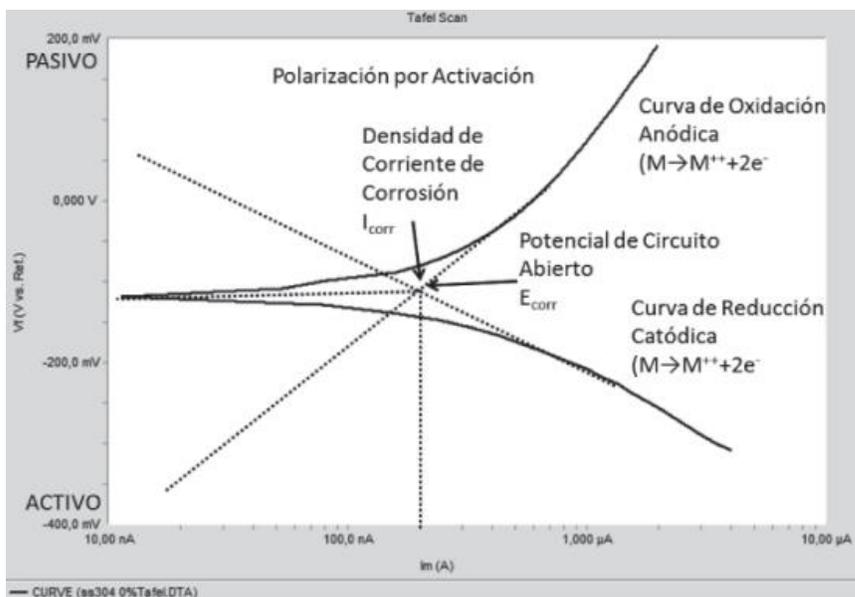


Figura 7. Curvas características de Tafel [Ref. 35]

Para un buen desarrollo experimental de esta técnica se recomienda consultar las siguientes normas y apoyarse de ellas.

- ASTM G5-94/04 Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements.
- ASTM G59-97/04 Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.

En la práctica se acostumbra a la representación gráfica del $\log(i)$ versus E que también se conoce como diagrama de Tafel. El diagrama de Tafel se puede generar directamente a partir de la ecuación de Butler-Volmer.

Como se cita en el trabajo “*Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión*” Del Dr. Juan Genésca en la Facultad de Química, UNAM.

Una causa de error en el modelo cinético controlado únicamente por activación necesario para la validez de la ecuación de Tafel es la caída de potencial que tiene lugar como resultado del paso de la corriente que circula por la celda a través de la resistencia eléctrica del electrolito de la misma celda. Si este efecto no es muy severo puede llegar a corregirse (compensarse) con el dispositivo de compensación de IR del propio potencióstato. Finalmente, las caídas de potencia resultado del paso de una corriente a través de la resistencia de la solución en la celda producen errores en el modelo cinético.

Esta técnica permite el cálculo de la velocidad referida a la unidad de superficie, con las siguientes expresiones

$$v_{red} = \frac{i_c}{nF} \quad (2.2.1.8)$$

$$v_{ox} = \frac{i_a}{nF} \quad (2.2.1.9)$$

Por tanto las expresiones finales para determinar la velocidad de una reacción son las siguientes:

$$v_{Red} = \frac{nFk_{red}[C_{ox}] \exp\left[-\frac{\beta nFE}{RT}\right]}{nF} = k_{red}[C_{ox}] \exp\left[-\frac{\beta nFE}{RT}\right] \quad (2.2.1.10)$$

$$v_{ox} = \frac{nFk_{ox}[C_{Red}] \exp\left[-\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right]}{nF} = k_{ox}[C_{Red}] \exp\left[-\frac{(1-\beta)nFE}{RT}\right] \quad (2.2.1.11)$$

Sin embargo estas ecuaciones presentan el caso de una reacción monoeléctrica, cuando se tienen reacciones de varias etapas, es decir donde se transfieren los electrones en reacciones monoeléctricas pero las especies presentan más de un electron se tienen que considerar las siguientes ecuaciones.

$$v_1 = k'_{ox,1}(1 - \theta)(C_{ox})e^{\left(\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right)} \quad (2.2.1.12)$$

$$v_{-1} = k'_{red,1}\theta e^{\left(\frac{-\beta_1FE}{RT}\right)} \quad (2.2.1.13)$$

$$v_2 = k'_{ox,2}\theta e^{\left(\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right)} \quad (2.2.1.14)$$

$$v_{-2} = k'_{red,2}(C_{red})e^{\left(\frac{-\beta_2FE}{RT}\right)} \quad (2.2.1.15)$$

Donde

- v_1 Es la velocidad de oxidación por unidad de área en el sentido derecha a izquierda de una reacción expresada en la primer etapa
- v_{-1} Es la velocidad de reducción por unidad de área en el sentido de izquierda a derecha de una reacción expresada en la primer etapa
- v_2 Es la velocidad de oxidación por unidad de área en el sentido derecha a izquierda de una reacción expresada en la segunda etapa
- v_{-2} Es la velocidad de reducción por unidad de área en el sentido izquierda a derecha de una reacción expresada en la segunda etapa
- $k_{ox/red}$ Es la constante de rapidez de reacción de oxidación y reducción respectivamente
- θ Es el área cubierta del sitio mineral/metal
- β Es el factor de simetría

2.2.2 Bases termodinámicas

Se entiende que las reacciones químicas manejan energía propias de la materia, en la interacción entre especies se libera o se necesita absorber cierta cantidad de energía. Así mismo esta energía se puede relacionar con un diagrama E-pH o mejor conocido como diagrama de Pourbaix, para el caso de la pirita en presencia de agua pueden llevarse a cabo varias reacciones. A continuación se muestra una tabla con las energías libres de formación de los elementos considerados en el diagrama de Pourbaix.

Tabla 1. Energías libres de formación de las especies involucradas.

Especie	ΔG_f^0 (kJ/mol)
H ₂ (g)	17.74
H ₂ O(l)	-237.141
O ₂ (Ac)	16.53
Fe ²⁺ (Ac)	-91.5
Fe ⁺ (Ac)	-17.24
Fe(OH) ₃ (s)	-705.467
FeS (pirrotita) (s)	-101.95
FeS ₂ (pirita) (s)	-160.06

Con estos datos se puede calcular con una función de E(pH) distintas rectas, intersecciones y sobre todo zonas de predominancia en el diagrama de Pourbaix.

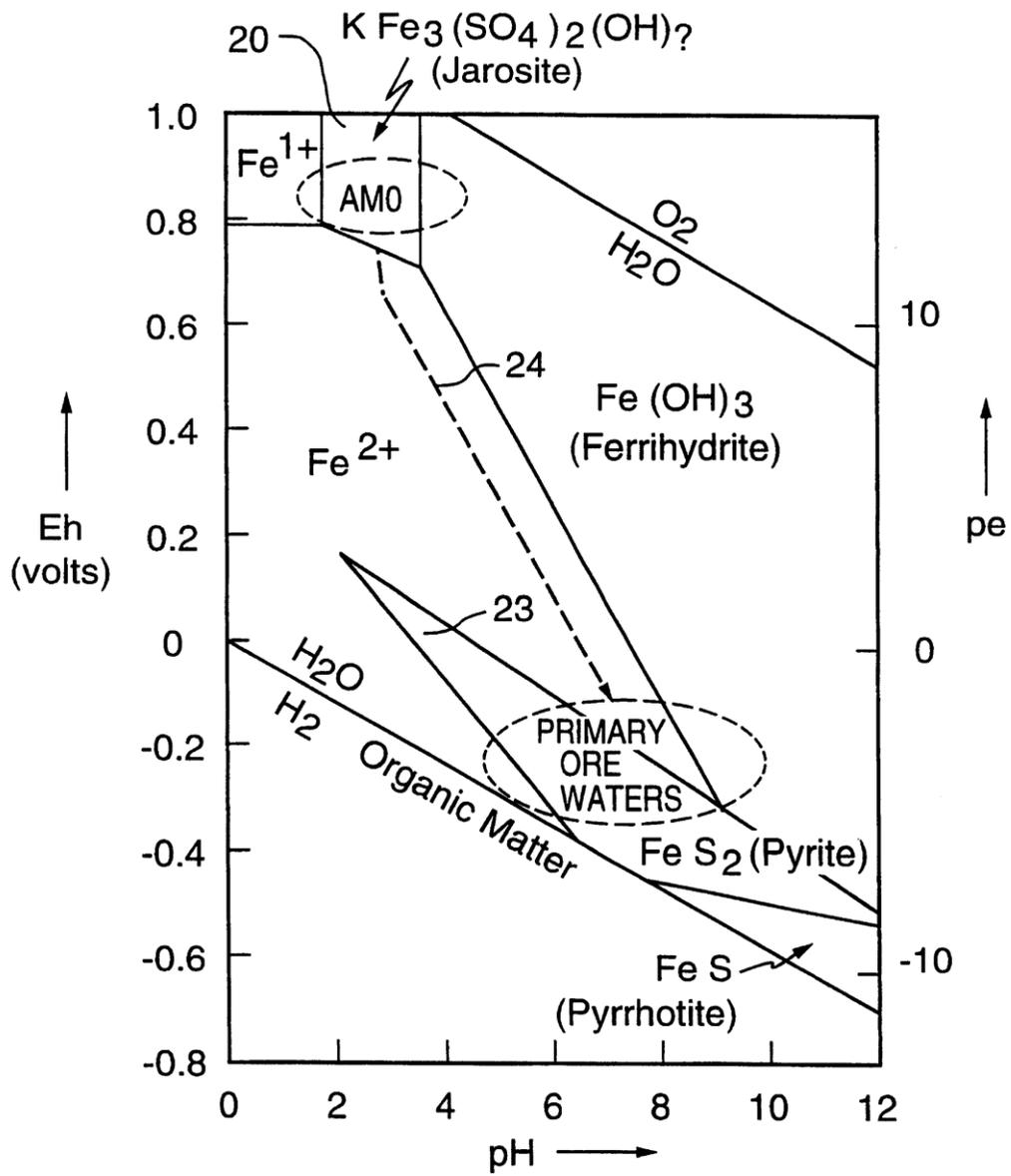


Figura 8. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{FeS}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+/\text{Fe}(\text{OH})_3$ en un medio acuoso. [Ref. 36]

CAPITULO III

3.1 Experimentación

La técnica experimental que se realizó en este trabajo fue del tipo electroquímico, con el fin de determinar los parámetros cinéticos de la flotación sulfurada de la pirita bajo la influencia del quebracho T5. Se realizaron estudios cinéticos a través de curvas de polarización. Donde se ocupó una celda de trabajo de 270mL con 3 electrodos, un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un electrodo de trabajo siendo este el mineral pirita de 1cm² montado en resina y unido a un cable de cobre y un electrodo inerte de grafito. Cabe destacar que para esta experimentación se ocupó una temperatura promedio de 25°C en cada prueba

1. Preparación del material (celda, electrodos, cables, computadora, etc.)
2. Armado de equipo (celda)
3. Preparación de buffer pH's 10 y 11
4. Preparación por pesos de los reactivos a añadir en cada corrida
5. Experimentación secuencial
6. Ajuste de datos para obtención de la gráfica del tipo E vs Log i
7. Interpretación de resultados.
8. Determinación de datos cinéticos
9. Interpretación de resultados
10. Comentarios
11. Conclusiones.

A continuación se muestra el diagrama de flujo asociado a estos pasos

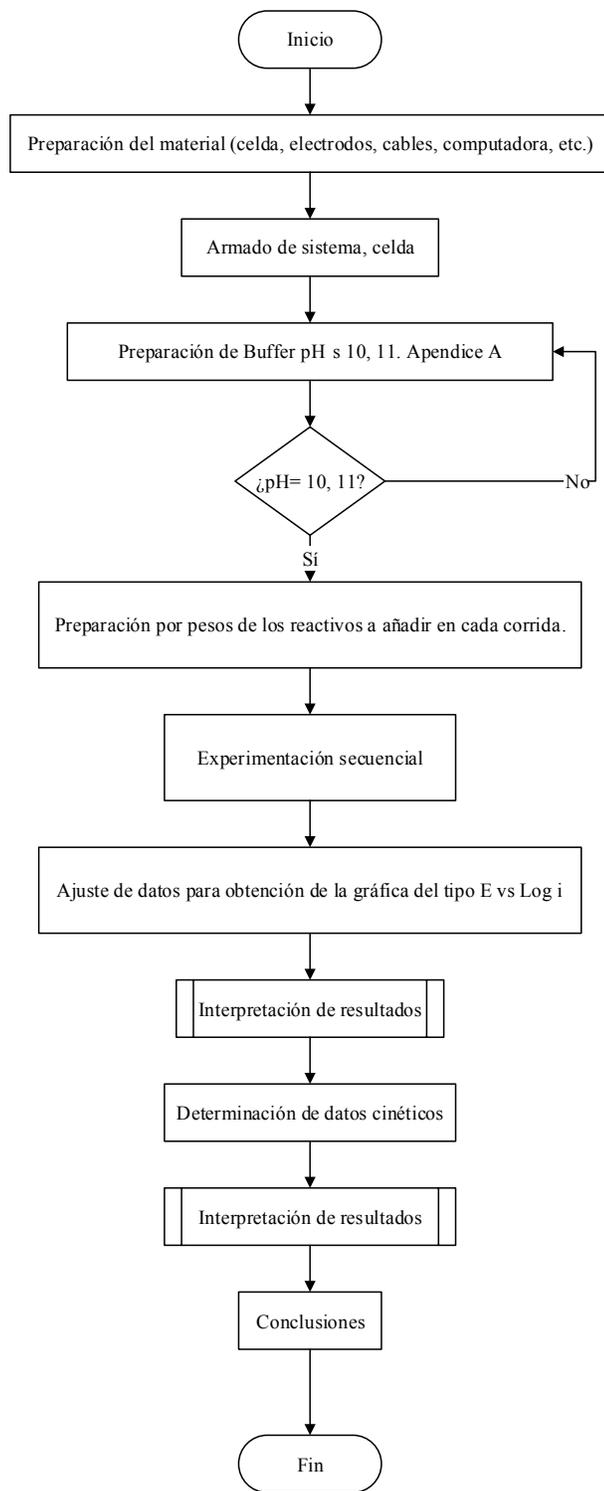


Figura 9. Diagrama de Flujo de experimentación

Tabla 2. Condiciones experimentales de pH y reactivos: KEX y Depresor T5

pH	T5 (<i>Schinopsis Balansae</i>)	KEX	Código
10	10ppm	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	10KT10
	10ppm	-	10T10
	15ppm	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	10KT15
	15ppm	-	10T15
	20ppm	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	10KT20
	20ppm	-	10T20
	-	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	10K
11	10ppm	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	11KT10
	10ppm	-	11T10
	15ppm	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	11KT15
	15ppm	-	11T15
	20ppm	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	11KT20
	20ppm	-	11T20
	-	$1.5 \times 10^{-4} \text{M}$	11K

Se realizaron las corridas experimentales por triplicado para asegurar la veracidad de los resultados. Cada corrida comprendió desde un potencial de -300mV hasta 300mV a una velocidad de barrido 0.5mV/dec.

10ppm T5 (anódico y catódico)

10ppm T5 + KEX 1.5×10^{-4} (anódico y catódico)

15ppm T5 (anódico y catódico)

15ppm +KEX 1.5×10^{-4} (anódico y catódico)

20 ppm T5 (anódico y catódico)

20ppm T5 +KEX 1×10^{-4} (anódico y catódico)

KEX 1.5×10^{-4} (anódico y catódico)

Celda

La celda que se muestra a continuación era un recipiente de 270mL compuesto de cristal y polímero adecuado para las pruebas.



Figura 10. Electrodos ocupados durante la experimentación. Verde: Pirita;
Negro: Referencia Ag/AgCl; Rojo: Grafito



Figura 11. Celda ocupada durante la experimentación

Sistema

El Sistema complete presenta la siguiente configuración



Figura 12. Sistema para experimentación

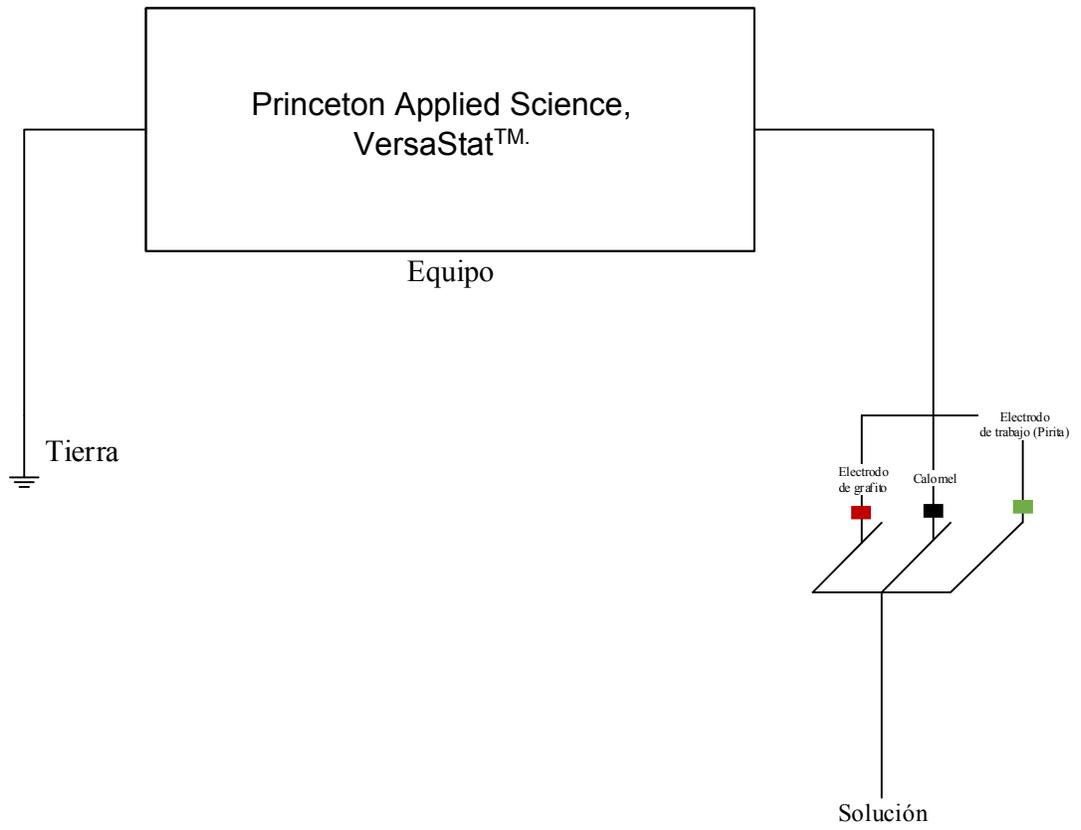


Figura 13. Diagrama del circuito ocupado para realizar las pruebas electroquímicas

CAPITULO IV

4.1 Resultados pH 10

Las siguientes Figuras se muestran las curvas del modo E vs Log (i), para la fácil interpretación de resultados. A continuación se muestran los resultados obtenidos para pH 10 y ocupando las condiciones mencionadas en la tabla 2.

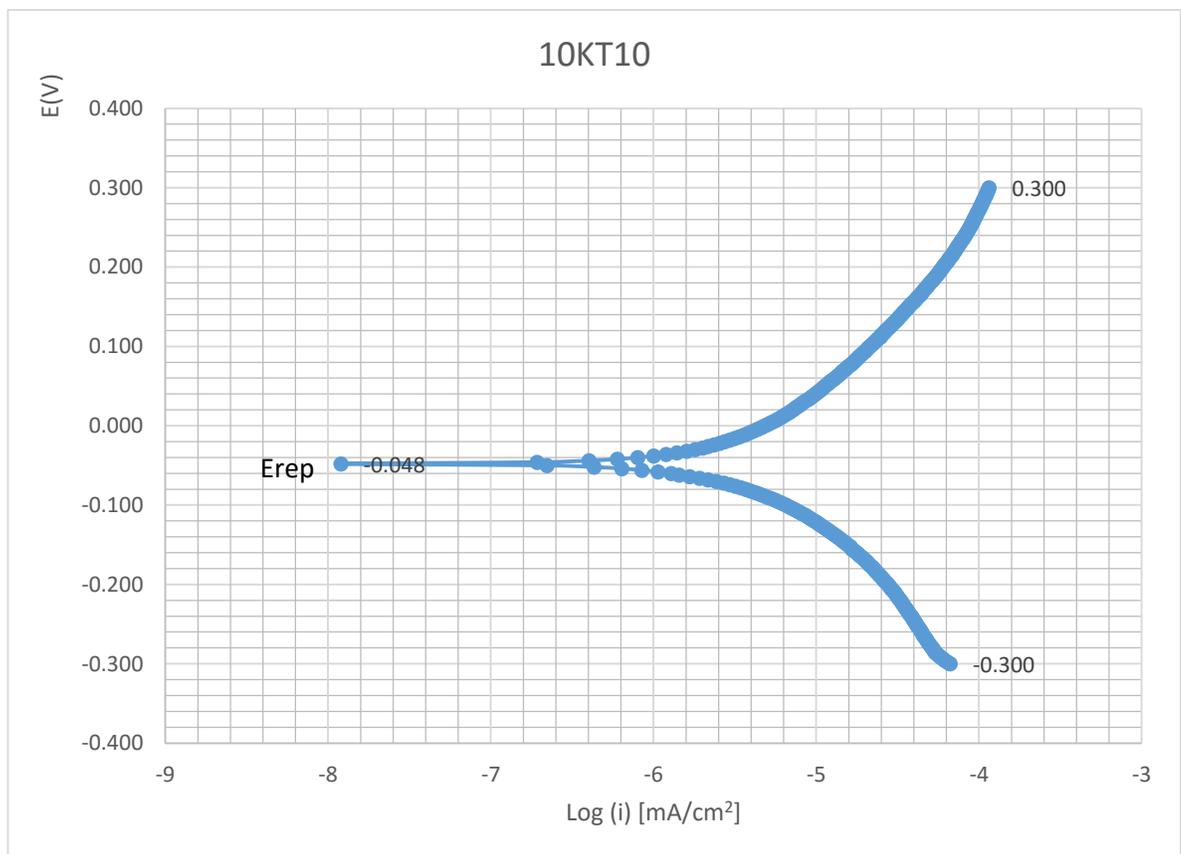


Figura 14. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 10 en presencia de KEX 1×10^{-4} M y T5 10ppm sobre mineral de pirita.

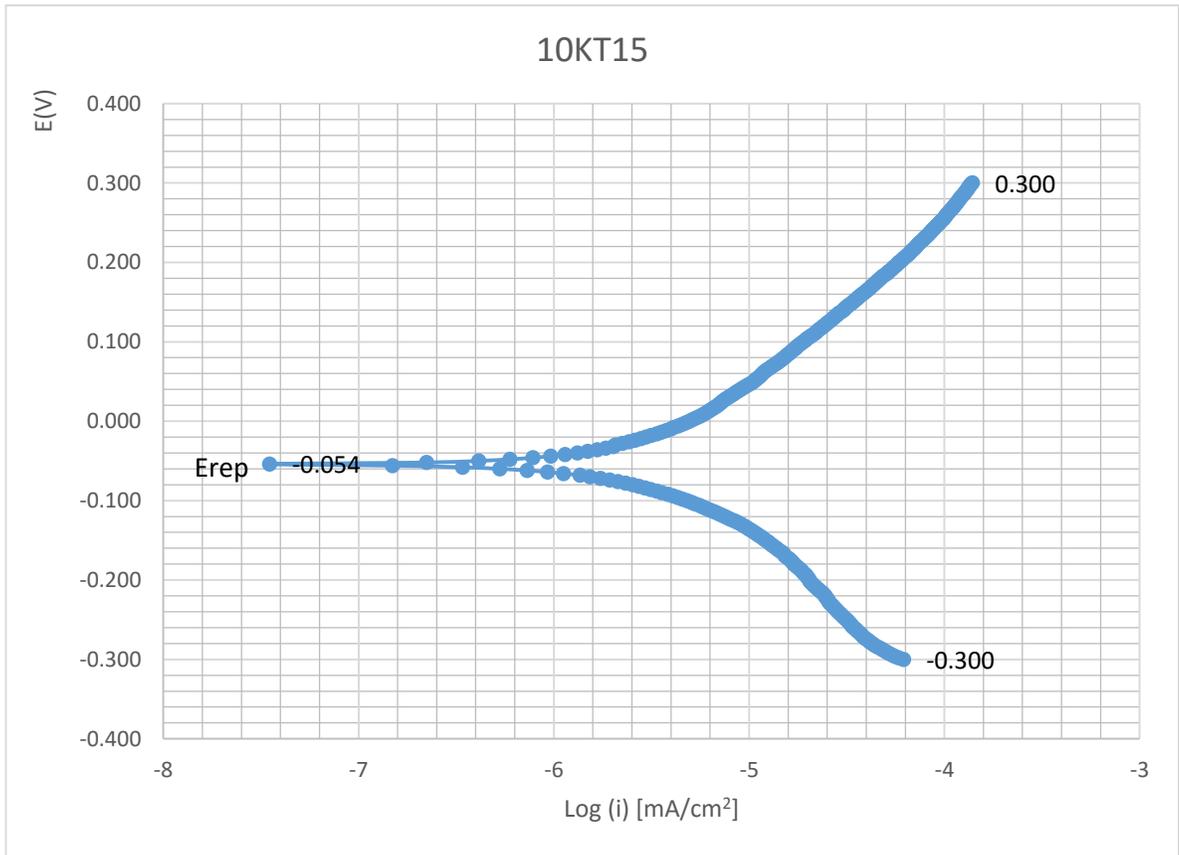


Figura 15. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 10 en presencia de KEX 1×10^{-4} M y T5 15ppm sobre mineral de pirita.

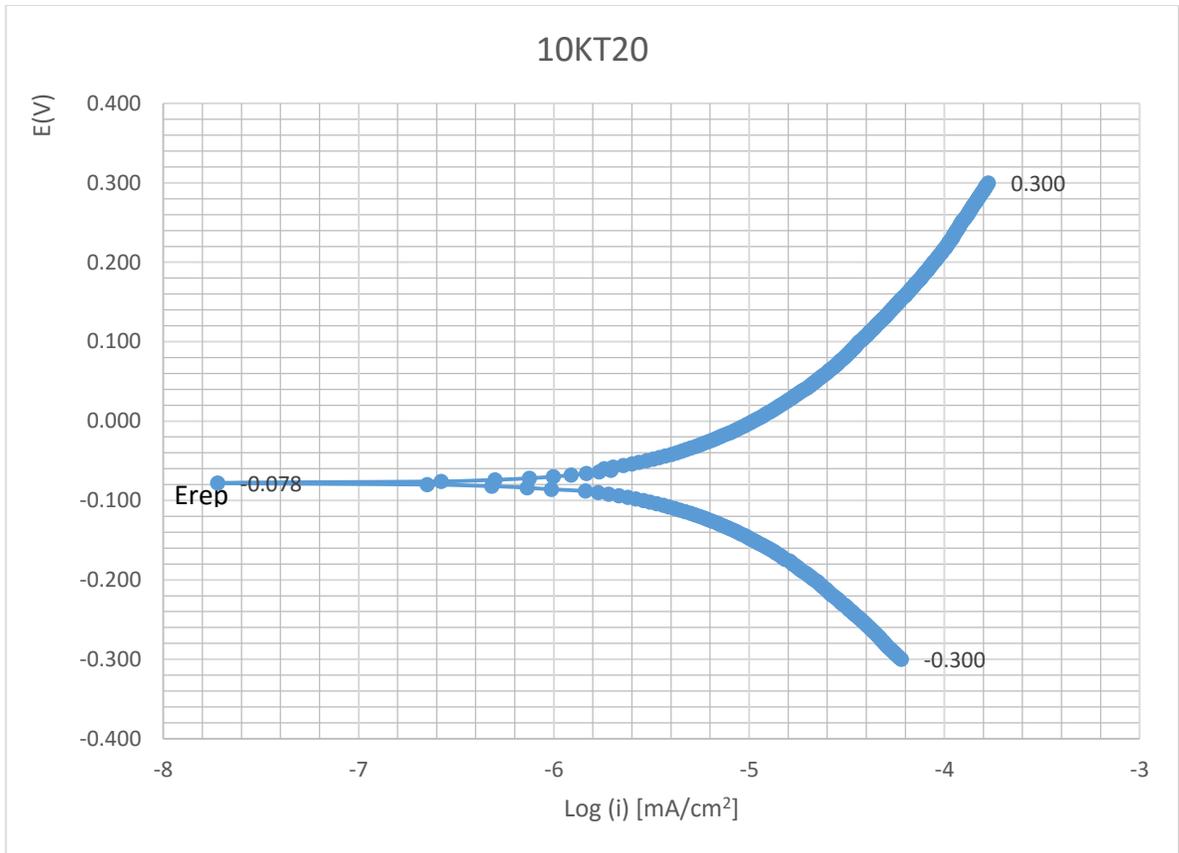


Figura 16. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 10 en presencia de KEX 1×10^{-4} M y T5 20ppm sobre mineral de pirita.

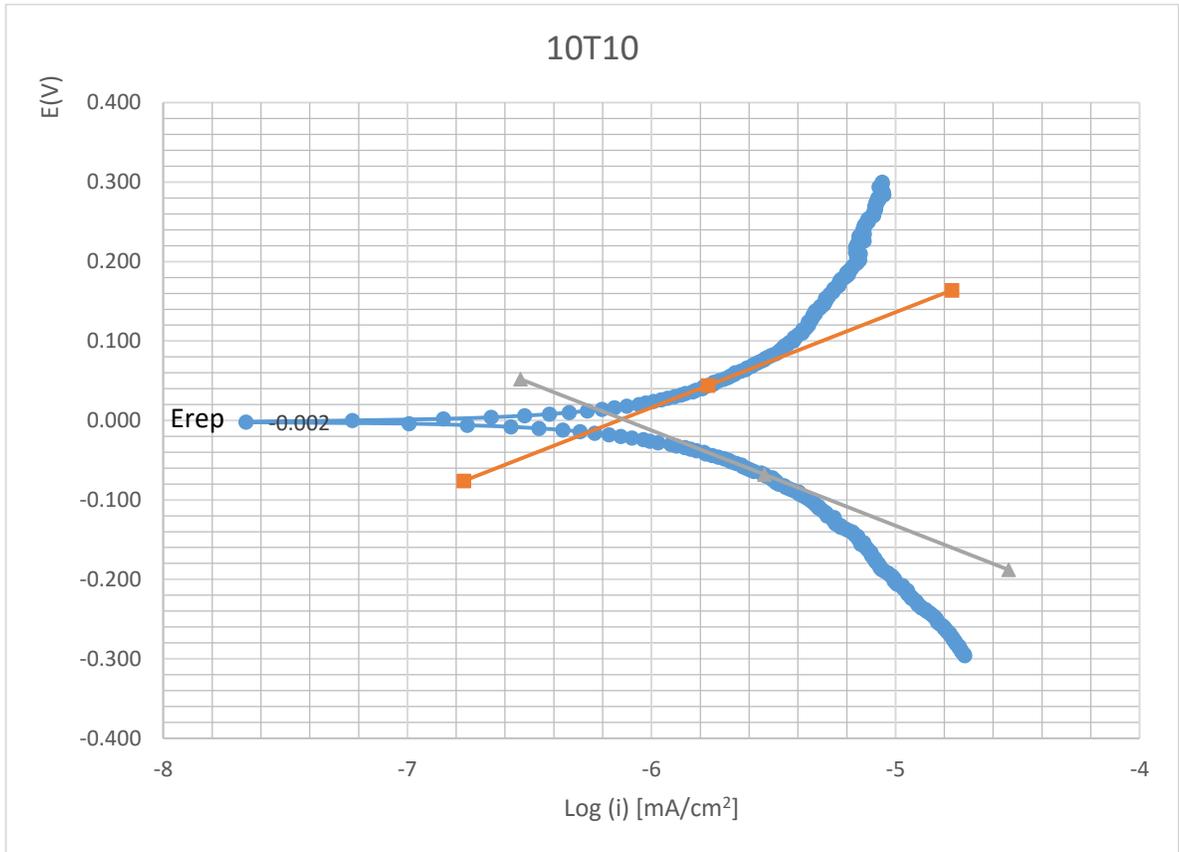


Figura 17. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 10 en ausencia de KEX y T5 10ppm sobre mineral de pirita

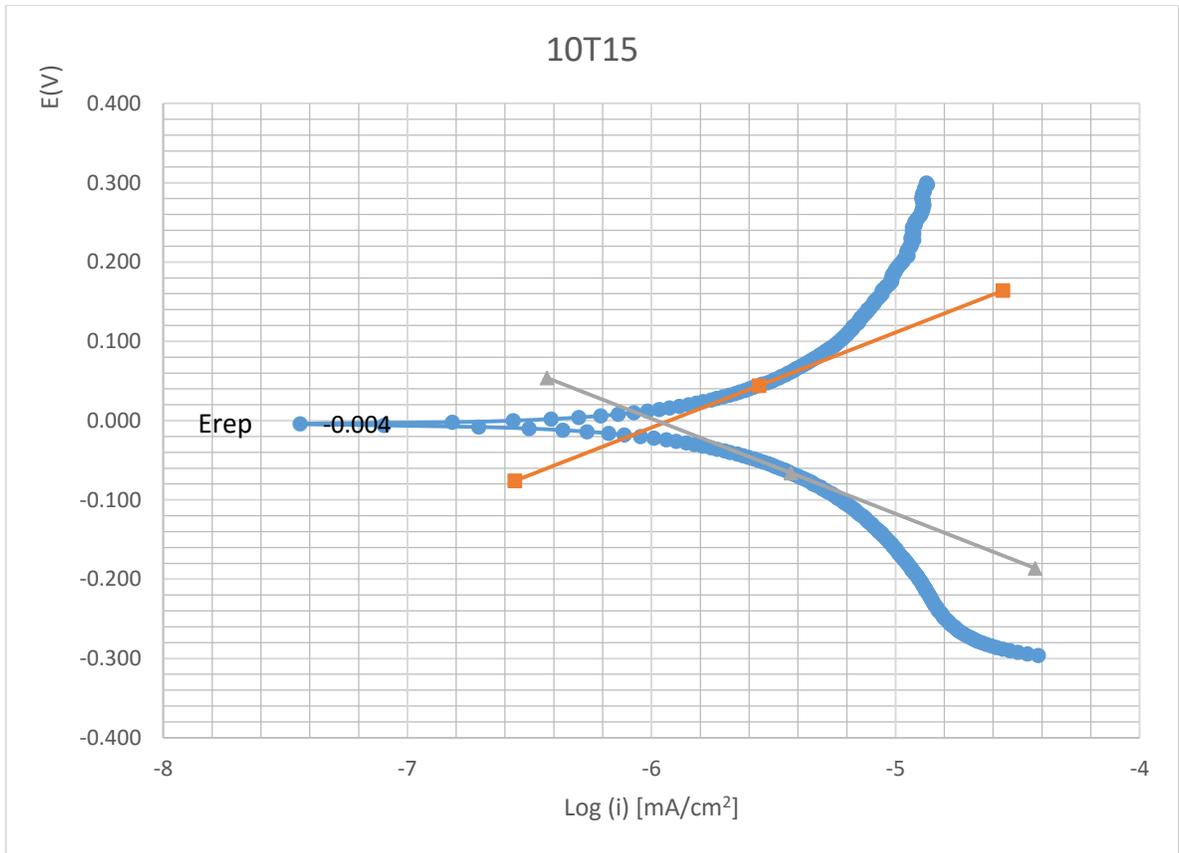


Figura 18. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 10 en ausencia de KEX y T5 15ppm sobre mineral de pirita

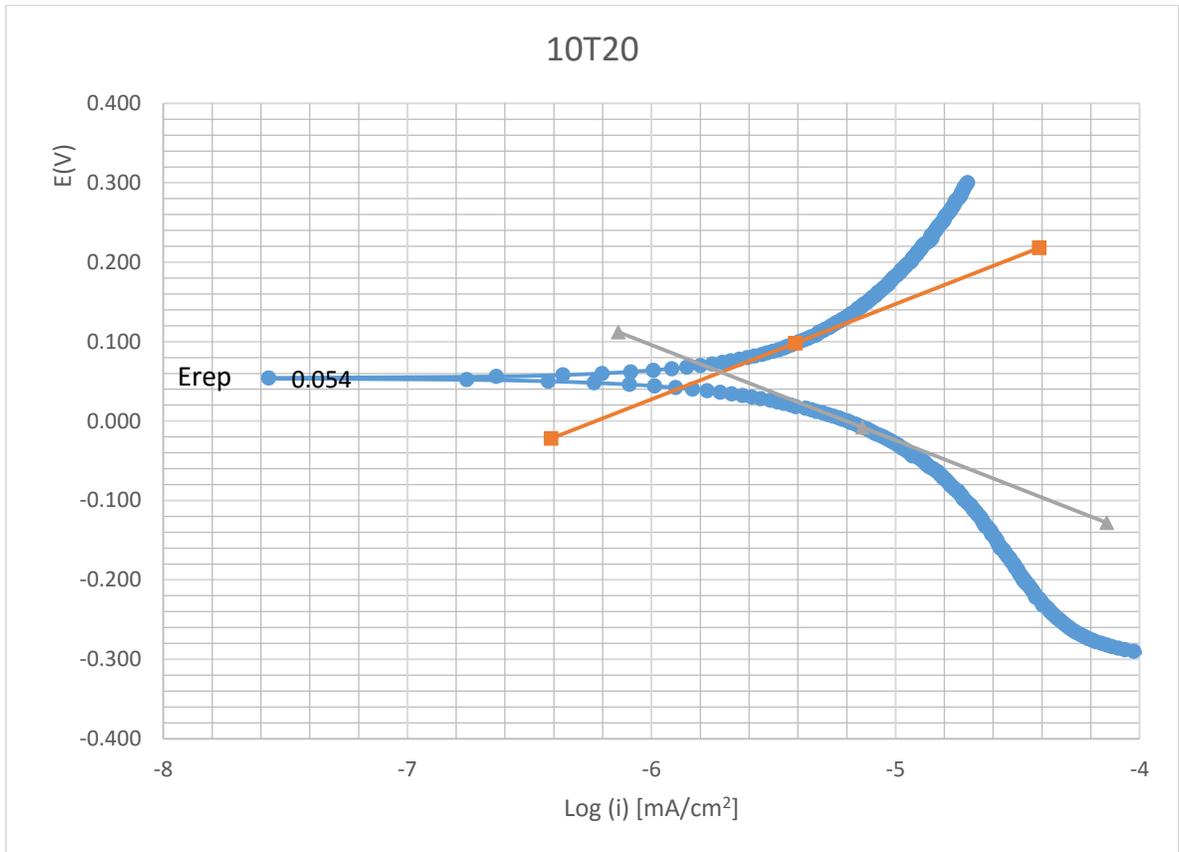


Figura 19. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 10 en ausencia de KEX y T5 20ppm sobre mineral de pirita

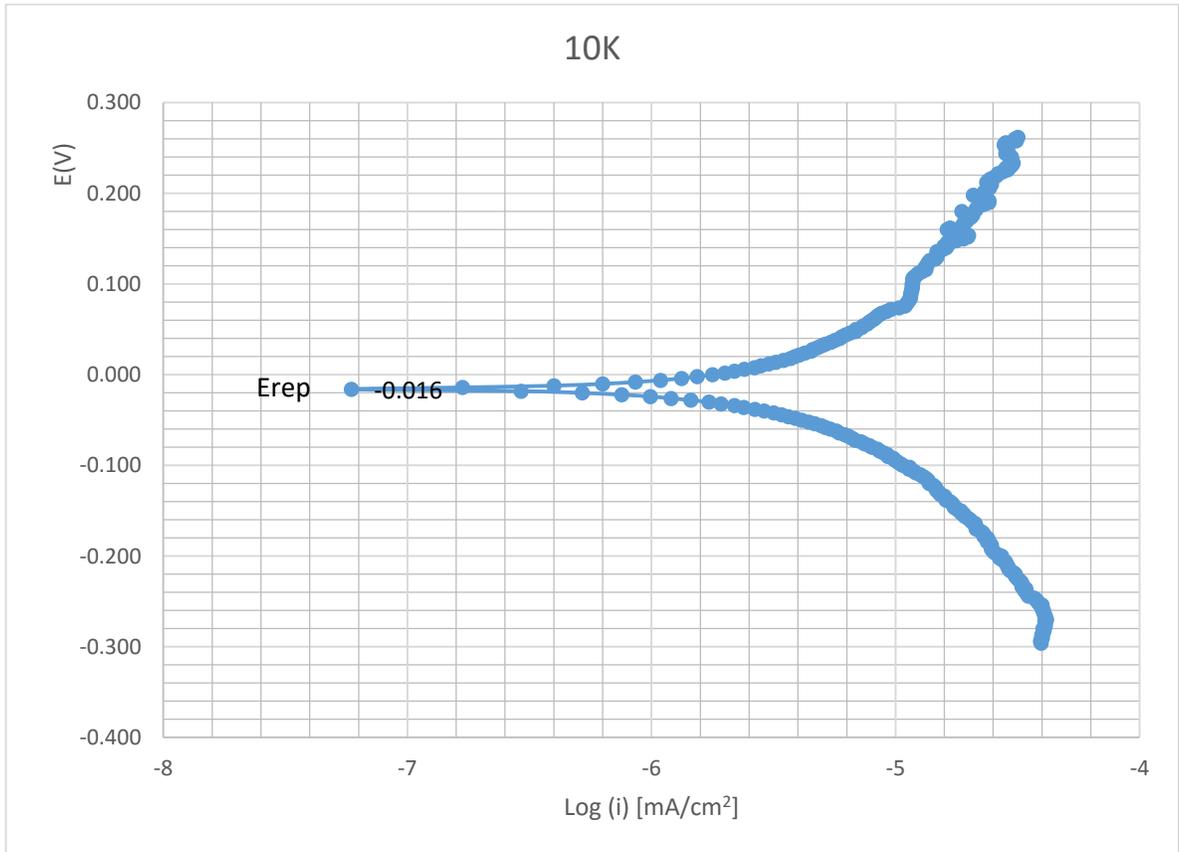


Figura 20. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 10 en presencia de KEX y ausencia de T5 sobre mineral de pirita (Blanco)

Para la determinación de la constante de rapidez de reacción se debe establecer 3 distintas densidades de corriente a un mismo valor de potencial y compararlos con su concentración.

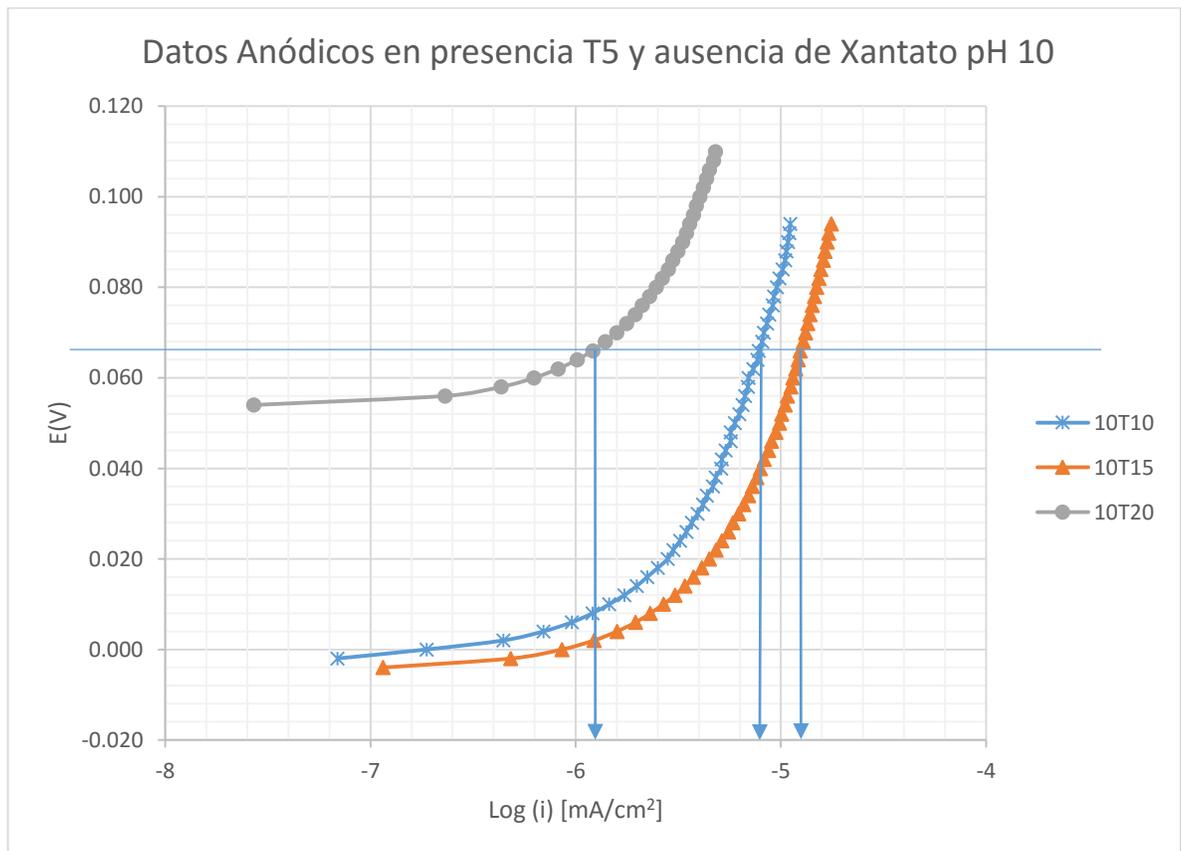


Figura 21. Oxidación avanzada anódica de la pirita a las concentraciones de 10ppm, 15ppm y 20ppm del depresor T5 (Schinopsis Balansae) pH 10

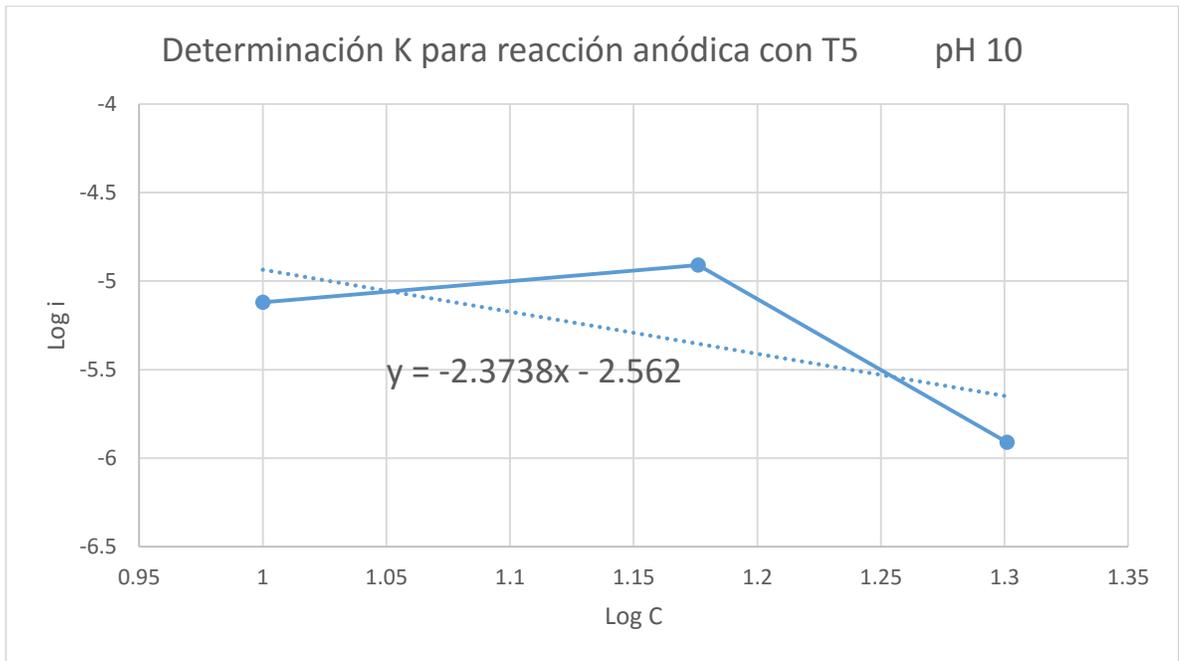


Figura 22. Determinación del parámetro cinético K de la reacción de oxidación anódica de la pirita a partir de las concentraciones del depresor T5 (Schinopsis Balansae). A pH 10 Donde K= -2.3738

Tabla 3. Datos obtenidos en las curvas de la Figura 19

C_{T5} (ppm)	log [C_{T5}]	log i [mA/cm²]
10	1	-5.12
15	1.17609126	-4.91
20	1.30103	-5.91

Donde K se representa como la pendiente de la recta.

$$K_{ox} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$$

De la misma manera para la sección catódica.

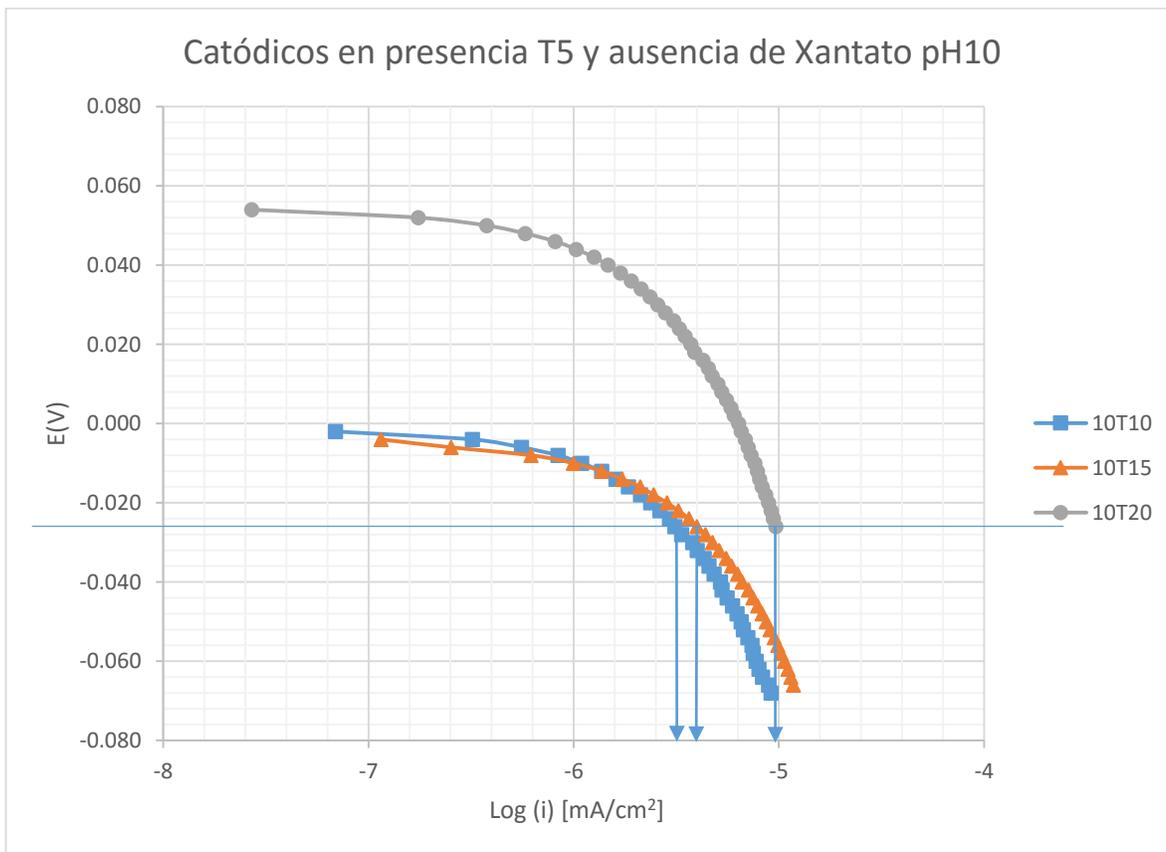


Figura 23. Reducción Catódica del oxígeno a concentraciones de 10ppm, 15ppm y 20ppm del depresor T5 (Schinopsis Balansae) a pH10

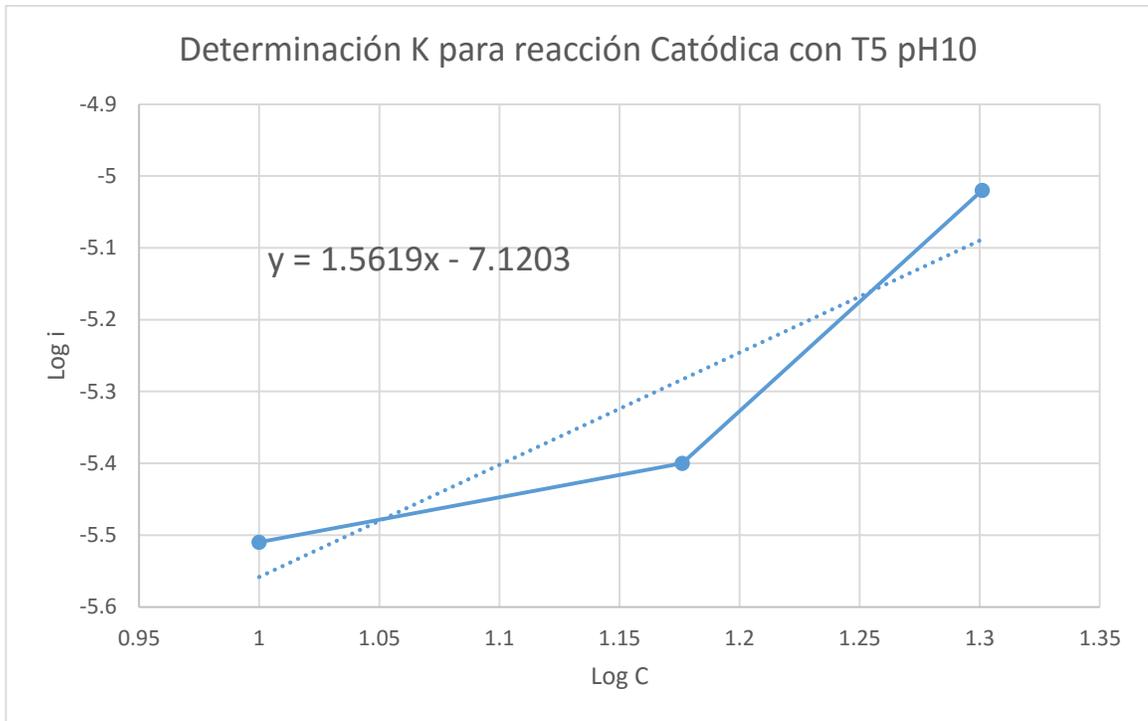


Figura 24. Determinación del parámetro cinético K de la reacción de reducción catódica del oxígeno a partir de las concentraciones del depresor T5 (Schinopsis Balansae) a pH 10. Donde K= 1.5619

Tabla 4. Datos obtenidos en las curvas de la Figura 21

C_{T5} (ppm)	$\log [C_{T5}]$	$\log i$ [mA/cm ²]
10	1	-5.51
15	1.17609126	-5.4
20	1.30103	-5.02

Donde K se representa como la pendiente de la recta.

$$K_{red} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$$

4.2 Discusión de resultados a pH 10

En las Figuras 14, 15 y 16 se graficaron las E vs Log (i) para las diferentes concentraciones de KEX, donde se puede percibir que conforme aumenta la concentración del depresor T5 (Schinopsis Balansae) el valor del potencial de reposo se hace más negativo sin embargo los 3 experimentos presentan similitud en sus curvas.

Para el caso de este trabajo se estudia el efecto del depresor en la pirita y para esto no se realizará un análisis a mayor profundidad a los datos obtenidos con Xantato, estos representan meramente un sustento al enfoque principal de esta tesis.

- Oxidación anódica

En la Figura 21 donde se han graficando las curvas de oxidación a diferentes concentraciones del depresor T5 (Schinopsis Balansae) en ausencia de Xantato Etílico de Potasio se muestran los resultados de los experimentos realizados considerando la media aritmética en cada serie de datos, se ha tomado un potencial fijo que cruce las tres curvas y de esta manera se ha procedido a calcular la constante de velocidad de oxidación K_{ox} obtenida de manera gráfica al obtener la pendiente a la recta de la Figura 22.

Comparando los datos obtenidos en la Figura 21 se percibe una similitud en las curvas, sin embargo para una concentración de 20ppm se puede observar que dichos valores manejan una corriente menor al potencial establecido, Así mismo se puede apreciar en la Figura 19 comparándola con las figuras 18 y 17 que el potencial de reposo es mayor que las otras dos previas a 10 y 15ppm.

Analizando la Figura 17 se puede observar un potencial de reposo de 2mV vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 0.5mV/s y una concentración de 10ppm del

depresor T5 (*Schinopsis Balansae*), presentando una pendiente anódica (b_a) de 120mV/dec.

En la Figura 18 se observa un comportamiento semejante a la curva de 10ppm, sin variar el potencial de reposo en gran cantidad para esta curva de 15ppm, dando 4mV vs Ag/AgCl y obteniendo así una pendiente anódica de 120mV/dec.

En tanto a la Figura 19 a una concentración de 20ppm del depresor T5 (*Schinopsis Balansae*), se observa un comportamiento similar a las curvas de concentraciones 10ppm y 15ppm sin embargo el potencial de reposo varía en 50mV vs Ag/AgCl con respecto a las anteriores. La pendiente anódica sin embargo se mantiene en 120mV/dec.

En la Figura 22 se puede observar el comportamiento similar pero desplazado a 20ppm, esto debido probablemente a la generación de reacciones diversas en el medio, características superficiales distintas en la pirita a la vez que se llevó a cabo el devastado previo a la prueba o al desdoblamiento de $(OH)^-$ de la molécula del depresor T5 (*Schinopsis Balansae*).

Es de importancia mencionar que la estequiometría de la pirita en el medio básico y en presencia de $(OH)^-$ por el desdoblamiento de la molécula del depresor, y a potenciales cercanos a cero se obtenga como producto el hidróxido de hierro(III) como se muestra en el diagrama E-pH, modificando así la naturaleza superficial del electrodo de trabajo. Esto probablemente explicaría porque a mayor concentración de T5 (*Schinopsis Balansae*) la corriente disminuye, ya que el hidróxido mencionado no es conductor.

De acuerdo al diagrama E-pH del sistema Pirita-Agua en la figura 8 de este trabajo, podemos observar que a $pH > 10$ y a potenciales más catódicos la presencia de la especie $Fe(OH)_3$ se vuelve más estable.

Por otra parte comparando las pendientes anódicas a las distintas concentraciones se puede establecer una magnitud promedio de 120mV/dec entre ellas, a pesar de tener diferentes potenciales de reposo entre sí.

Con base a estos resultados se propone un mecanismo de reacción anódica de formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por oxidación, esta oxidación se le conoce como oxidación avanzada y suele ocuparse en la purificación de agua en la fotocátalisis y método foto fenton. Y podría comprobarse con análisis químicos vía húmeda de la disolución formada y un análisis químico del electrodo en la superficie de contacto con la disolución.

- Reducción catódica

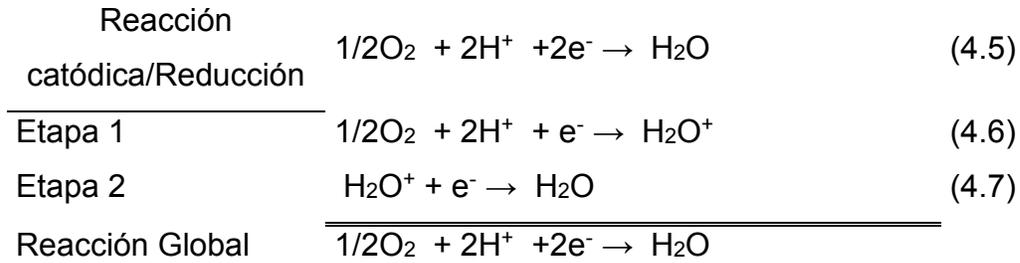
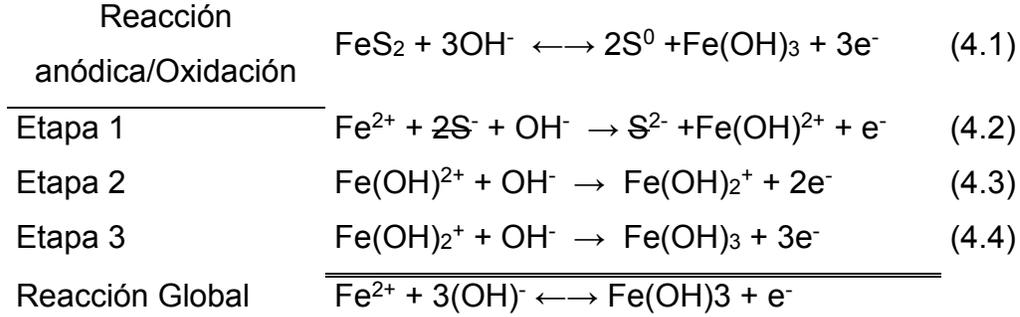
En la Figura 23, se grafican las 3 curvas obtenidas en la experimentación con T5 Schinopsis Balansae a diferentes concentraciones, en ausencia del Xantato Etilico de Potasio. De igual manera que en la oxidación se muestra la media de los datos obtenidos por triplicado. Se ha tomado así mismo un potencial fijo para las tres curvas y se procede a calcular la constante de velocidad de reacción de reducción K_{red} que se muestra en la Figura 24.

Para las Figuras 17, 18 y 19 se han mencionado con anterioridad sobre los potenciales de reposo. Lo destacable de mencionar nuevamente estas figuras es la comparación entre la figura 18 y la figura 19, donde se nota una semejanza mostrando una zona de control por transporte de masa pero sin afectar la zona activacional de interés para los 3 casos la medición de la magnitud de las pendientes catódicas -120mV/dec .

Tabla 5. Cálculo de pendientes de Tafel para concentraciones de 10, 15 y 20ppm de Schinopsis Balansae T5 y datos electroquímicos. Para pH 10

Puntos de la gráfica	10T10	10T15	10T20
yfa	0.164	0.164	0.218
yia	0.044	0.044	0.098
yia+i	-0.076	-0.076	-0.022
xfa	-4.268	-4.0599	-4.4111
xia	-5.268	-5.0599	-5.4111
xia+i	-6.268	-6.0599	-6.4111
ba	0.12	0.12	0.12
yfc	-0.188	-0.186	-0.128
yic	-0.068	-0.066	-0.008
yic+i	0.052	0.054	0.112
xfc	-4.037	-3.9288	-4.1354
xic	-5.037	-4.9288	-5.1354
xic+i	-6.037	-5.9288	-6.1354
bc	-0.12	-0.12	-0.12
Log(i_{corr})	-6.12	-5.95	-5.7
E₀	-0.002	-0.004	0.054

Reacciones propuestas.



Los parámetros predichos para este mecanismo dependen de la formación de hidróxidos en el caso de la oxidación y en la reducción de la cantidad de H^+ como intermedios. Si el intermedio adsorbido sigue en comportamiento de adsorción del tipo Temkin $0.2 < \theta < 0.8$ y se supone que la etapa 2 es la etapa determinante del proceso, tenemos lo siguiente

$$v_1 = k'_{ox,1}(1 - \theta)(C_{\text{OH}^-})e^{\left(\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right)} \quad (4.1')$$

$$v_{-1} = k'_{red,1}\theta e^{\left(-\frac{\beta_1 FE}{RT}\right)} \quad (4.2')$$

$$v_2 = k'_{ox,2}\theta e^{\left(\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right)} \quad (4.3')$$

$$v_{-2} = k'_{red,2}C_{\text{H}^+}e^{\left(-\frac{\beta_2 FE}{RT}\right)} \quad (4.4')$$

Siendo la expresión (1) y (5) las reacciones en equilibrio y el recubrimiento bajo se tiene que

$$(4.1) \quad \theta = \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_{OH} e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \quad (4.5')$$

$$(4.5) \quad \theta = \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_H \quad (4.6')$$

Considerando la teoría de cuasi-estabilidad y a las expresiones (2) y (6) como determinantes de la rapidez a potenciales suficientemente positivos sustituimos las ecuaciones (4.5') y (4.6') en la ecuación (4.3') para cada caso tenemos:

Para (4.1) Oxidación avanzada de pirita

$$\begin{aligned} v_2 &= k'_{ox,2} \theta e^{\left(\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right)} \\ &= k'_{ox,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_{OH} e^{\left(\frac{2FE(1-\beta_2)}{RT}\right)} \end{aligned} \quad (4.7')$$

Para (4.5) Reducción del oxígeno.

$$\begin{aligned} v_{-2} &= k'_{red,2} \theta e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \\ &= k'_{red,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_H e^{\left(\frac{2FE(\beta_2)}{RT}\right)} \end{aligned} \quad (4.8')$$

Considerando $\beta_2 = 0.5$; $K_a = k'_{ox,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}}$ y $K_c = k'_{red,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}}$

$$v_2 = K_a C_{OH} e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} = K_a (10^{-14+pH}) e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \quad (4.9')$$

$$v_{-2} = K_c C_H e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} = K_c (10^{-pH}) e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \quad (4.10')$$

La ecuación (4.9') permite calcular por este método la rapidez de reacción anódica o de oxidación.

La ecuación (4.10') permite calcular por este método la rapidez de reacción catódica o de reducción.

A continuación se enlistan los parámetros cinéticos experimentales a pH 10 comparados con los datos teóricos (*véase referencia 20*)

Tabla 6. Parámetros cinéticos de oxidación anódica de pirita con OH⁻

Concepto	$b_a = \frac{\partial \ln(E)}{\partial \ln(i)}$	$K_{ox} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$
Valores teóricos	120mV	2
Valores Experimentales	120mV	2.3738
Unidades de diferencia	0	0.3738

Tabla 7. Parámetros cinéticos de reducción catódica de oxígeno.

Concepto	$b_c = \frac{\partial \ln(E)}{\partial \ln(i)}$	$K_{ox} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$
Valores teóricos	120mV	2
Valores Experimentales	120mV	1.5619
Unidades de diferencia	0	0.4381

4.3 Resultados a pH 11

Así mismo para los resultados a pH11 se siguieron las corridas de la tabla 2. Y a continuación se muestran las gráficas obtenidas.

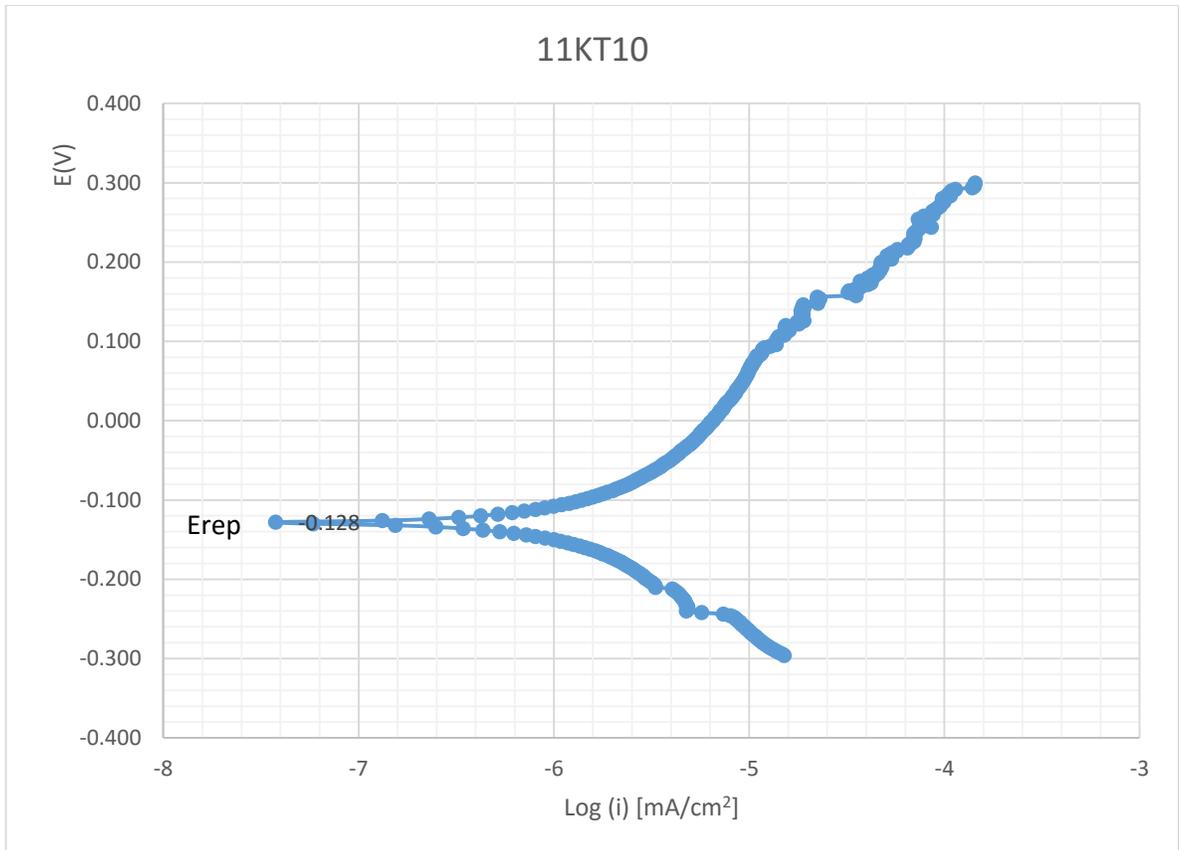


Figura 25. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 11 en presencia de KEX 1×10^{-4} M y T5 10ppm sobre mineral de pirita.

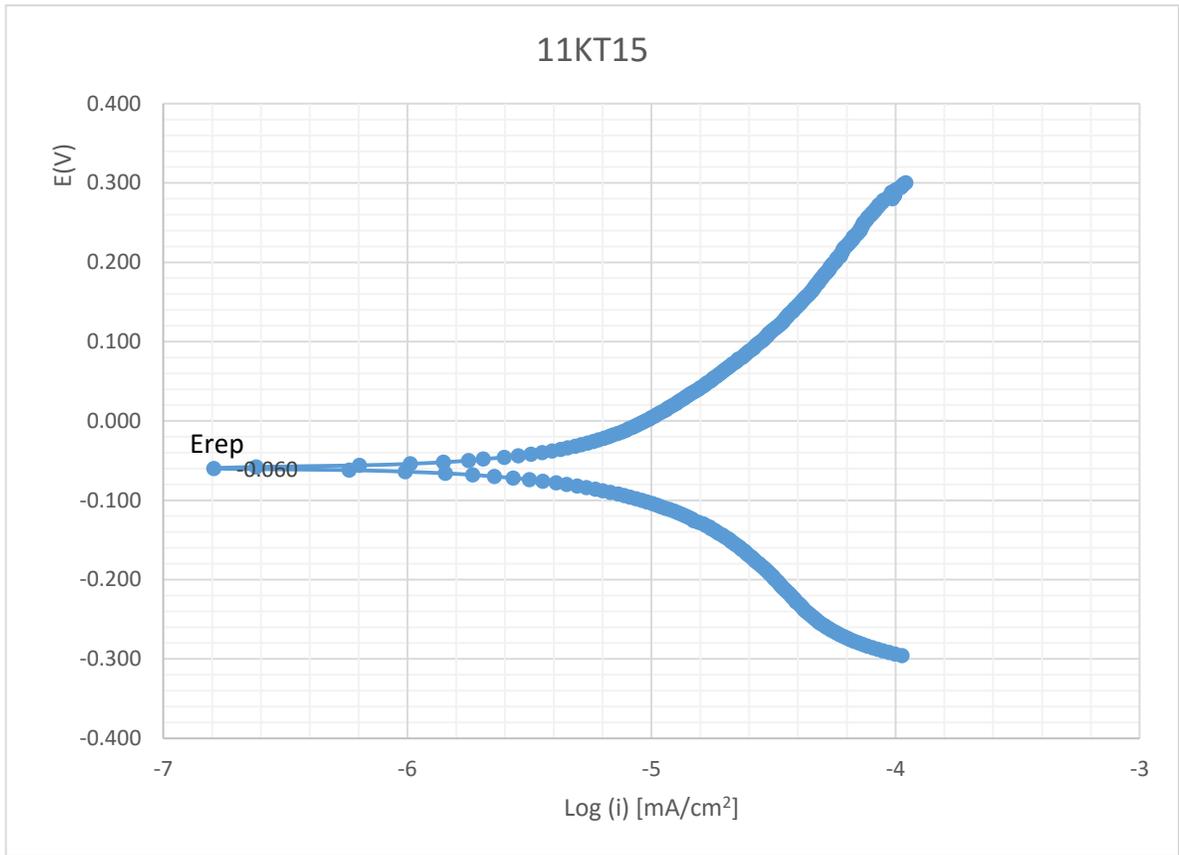


Figura 26. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 11 en presencia de KEX 1×10^{-4} M y T5 15ppm sobre mineral de pirita.

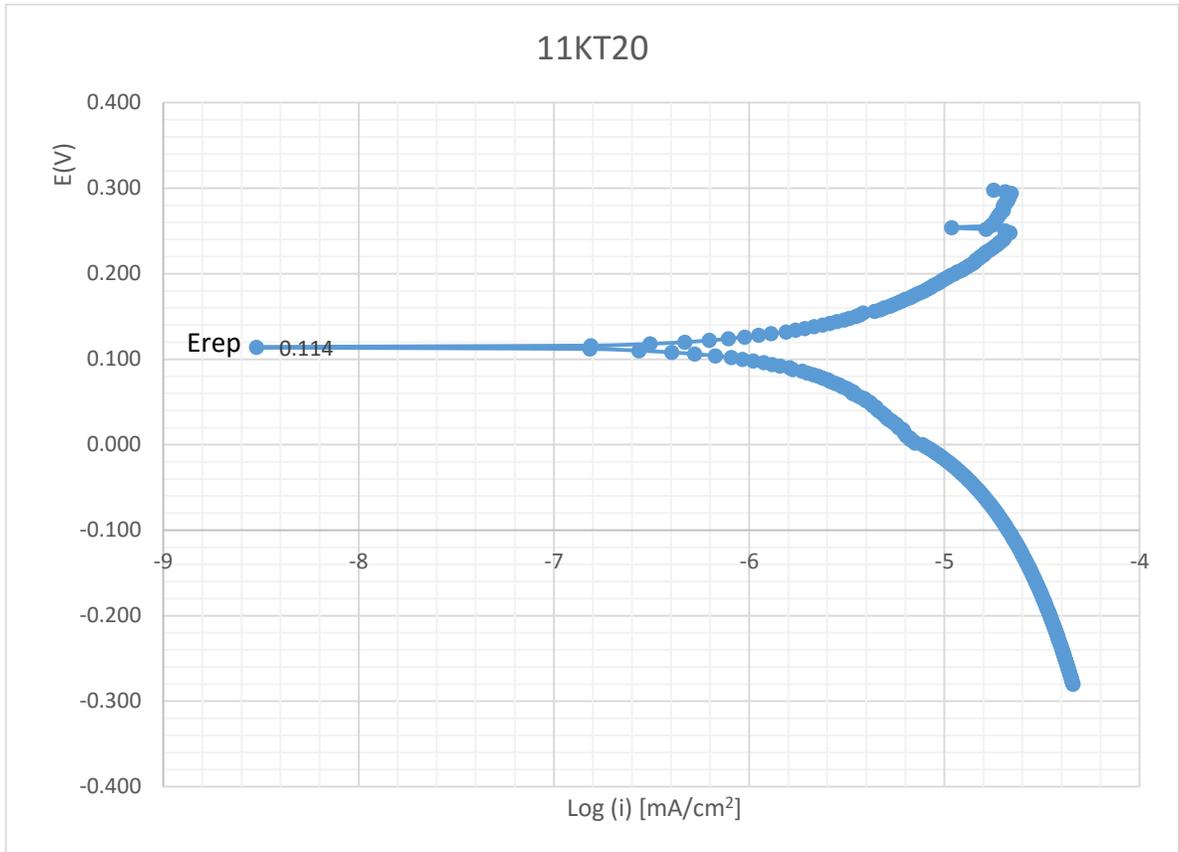


Figura 27. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 11 en presencia de KEX 1×10^{-4} M y T5 20ppm sobre mineral de pirita.

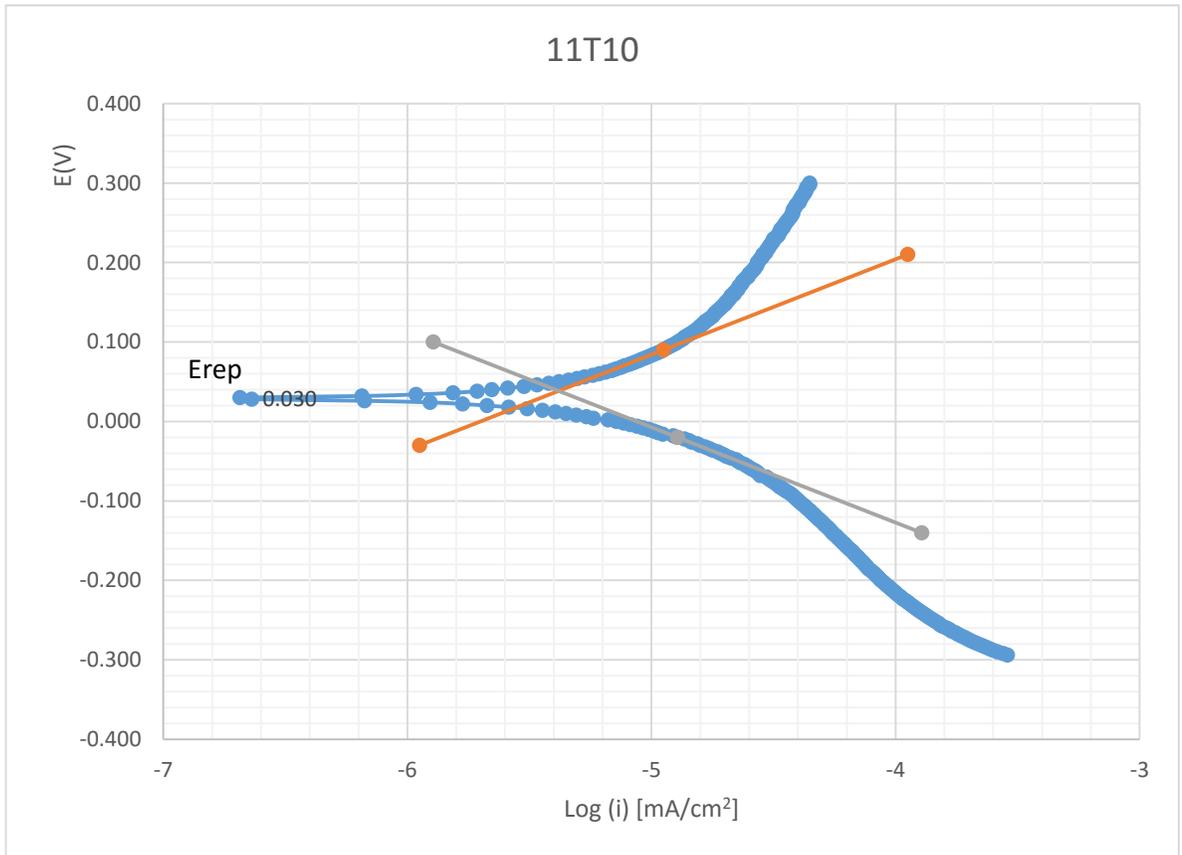


Figura 28. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 11 en ausencia de KEX y T5 10ppm sobre mineral de piritita

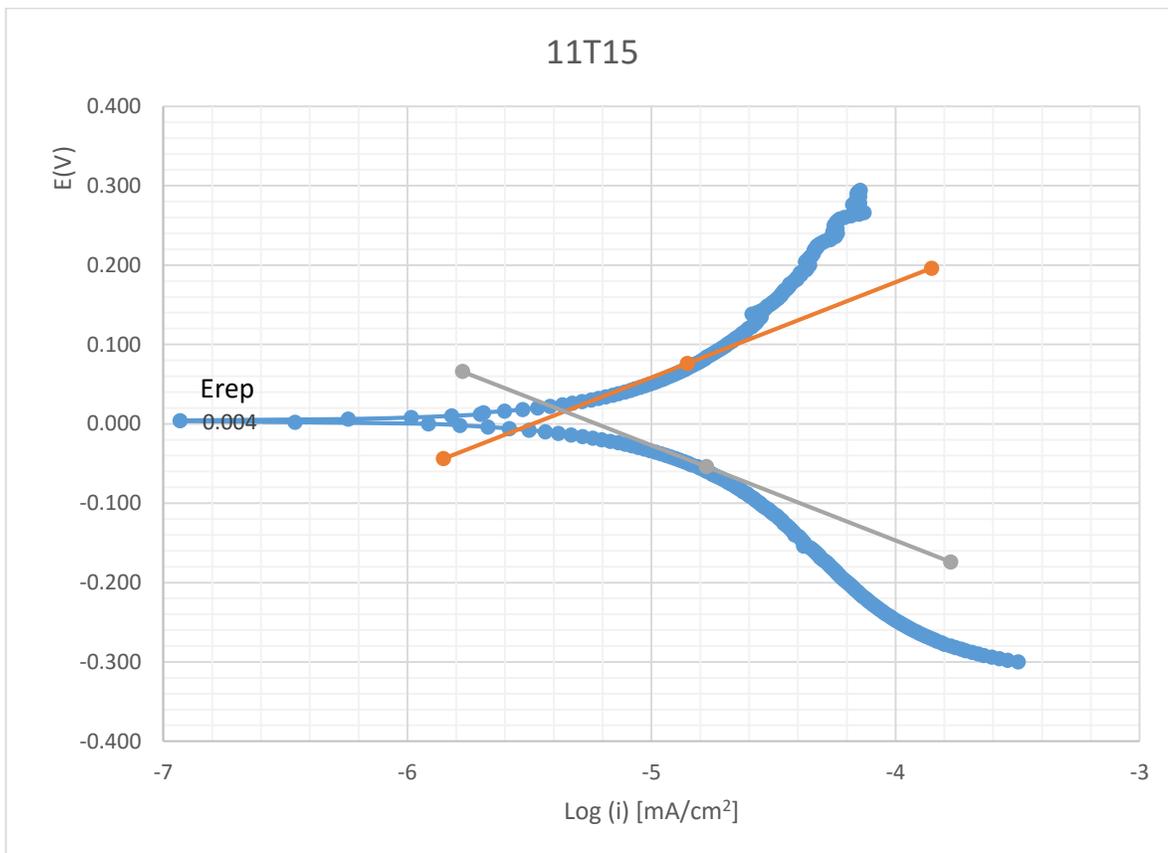


Figura 29. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 11 en ausencia de KEX y T5 15ppm sobre mineral de piritita

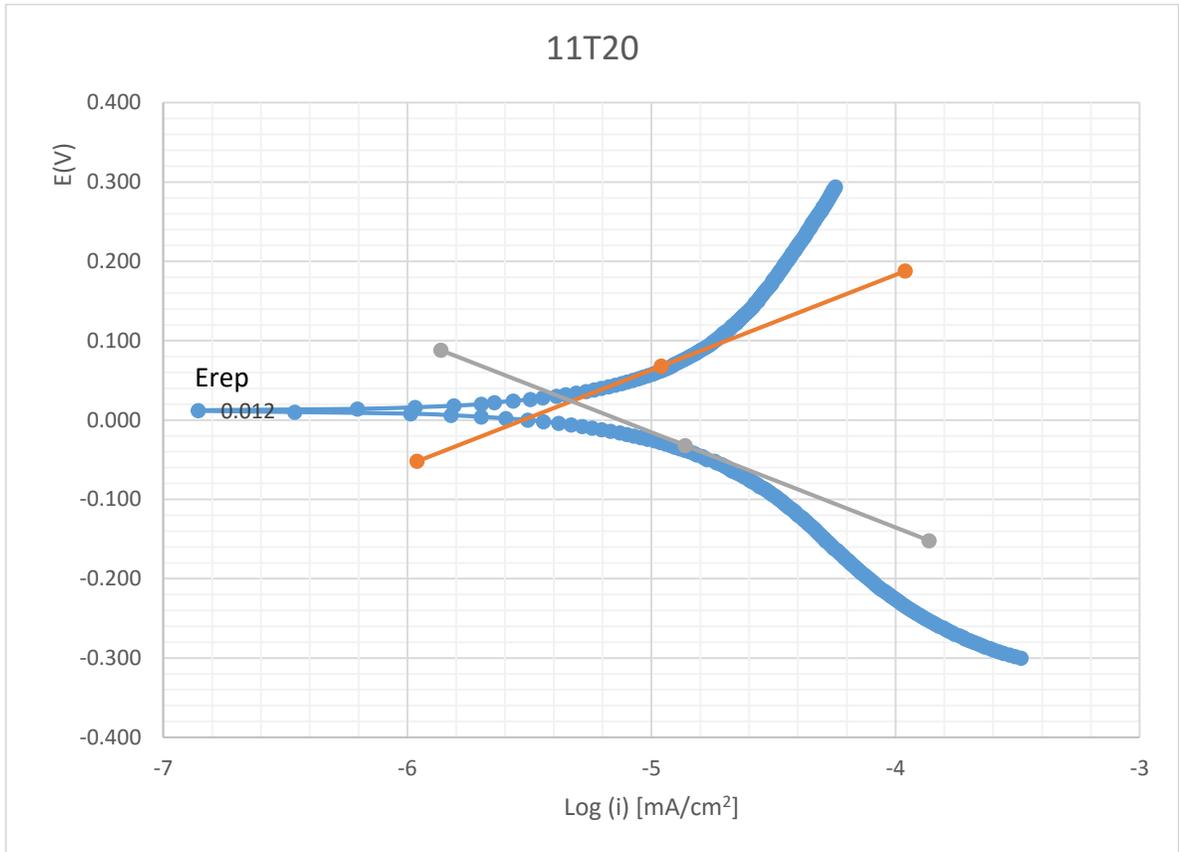


Figura 30. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 11 en ausencia de KEX y T5 15ppm sobre mineral de pirita

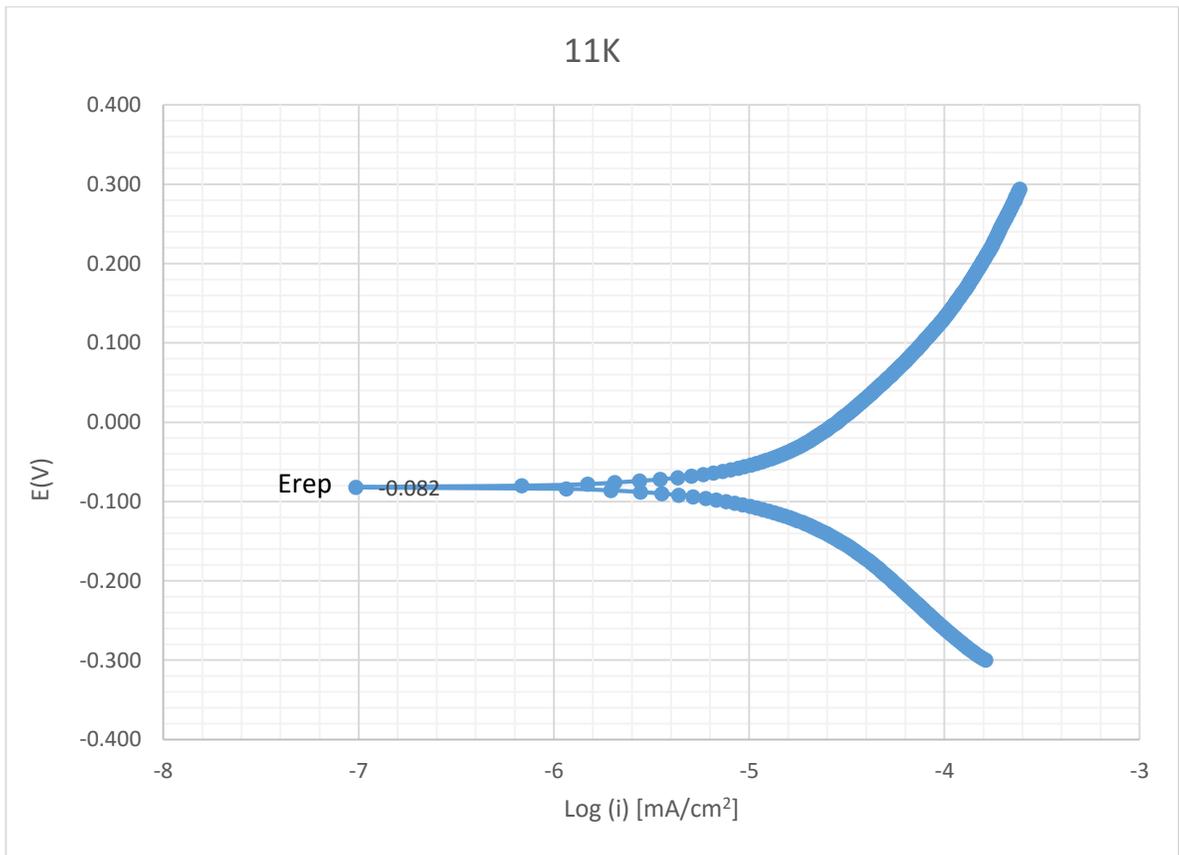


Figura 31. Promedio corridas con pendientes de Tafel graficadas a pH 11 en presencia de KEX y ausencia de T5 sobre mineral de pirita (Blanco)

Como se realizó en la sección para los resultados del pH 10, en esta sección igualmente se seleccionó un potencial fijo y se determinó la densidad de corriente asociada a ese potencial para relacionarlas con sus respectivas concentraciones y así obtener una constante de rapidez de reacción.

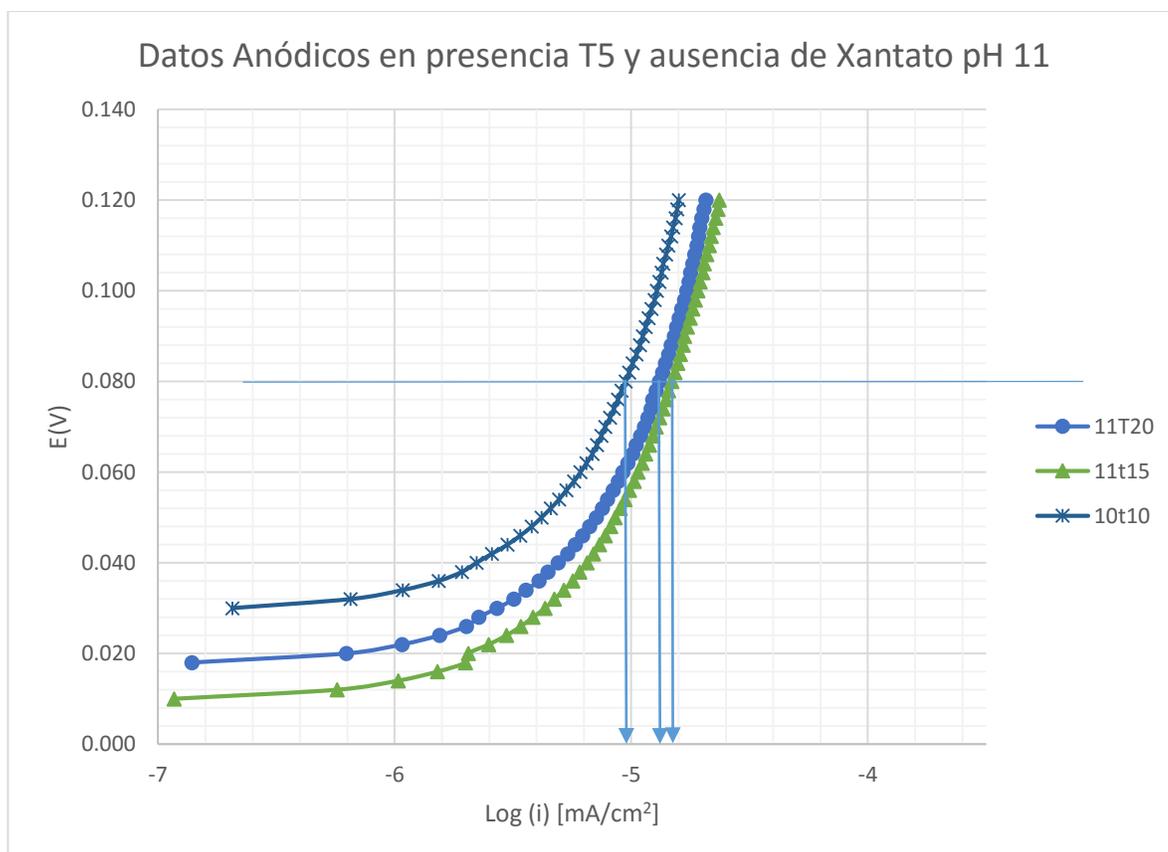


Figura 32. Oxidación avanzada anódica de la pirita a las concentraciones de 10ppm, 15ppm y 20ppm de Schinopsis Balansae pH11

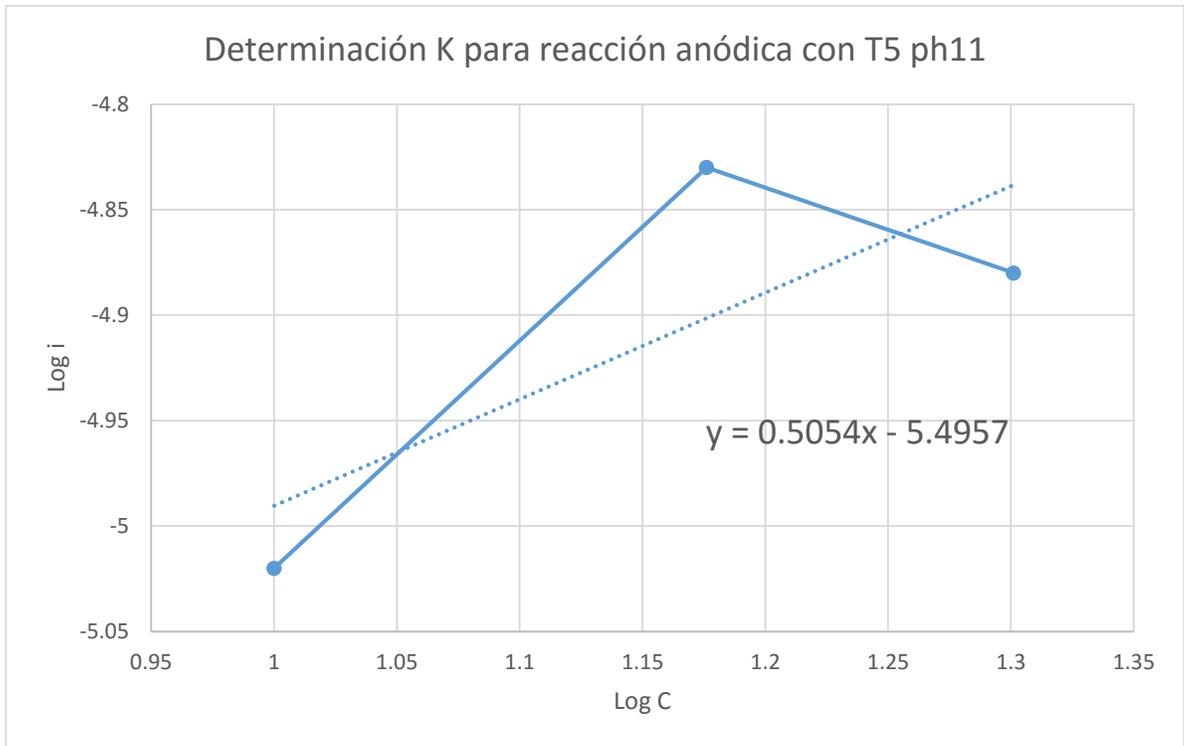


Figura 33. Determinación del parámetro cinético K de la reacción de oxidación anódica de la pirita a partir de las concentraciones del depresor T5 (Schinopsis Balansae) a pH11. Donde K= 0.5054

Tabla 8. Datos obtenidos en las curvas de la Figura 30

C_{T5}(ppm)	log [C_{T5}]	log i [mA/cm²]
10	1	-5.02
15	1.17609126	-4.83
20	1.30103	-4.88

Donde K se representa como la pendiente de la recta.

$$K_{ox} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$$

Del mismo modo se realiza para la sección catódica de esta experimentación.

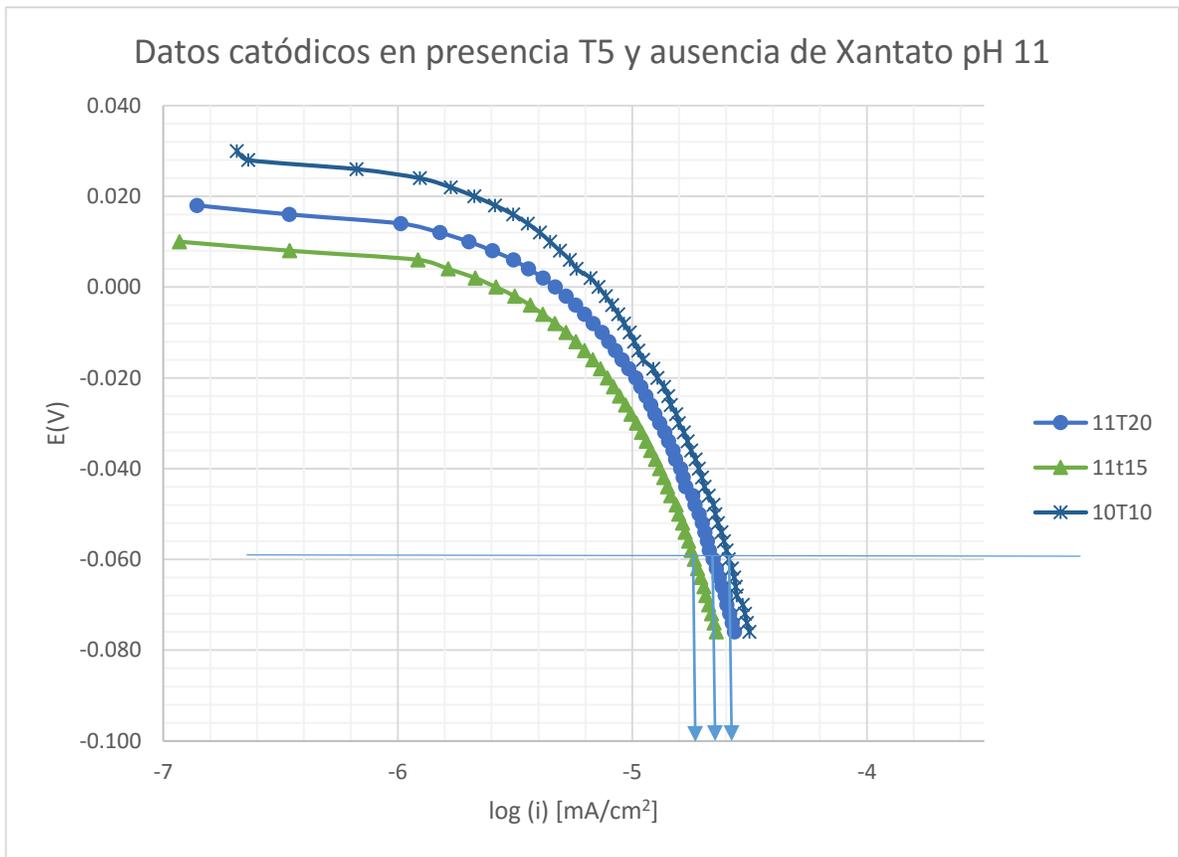


Figura 34. Reducción catódica de oxígeno a las concentraciones de 10ppm, 15ppm y 20ppm de Schinopsis Balansae pH11

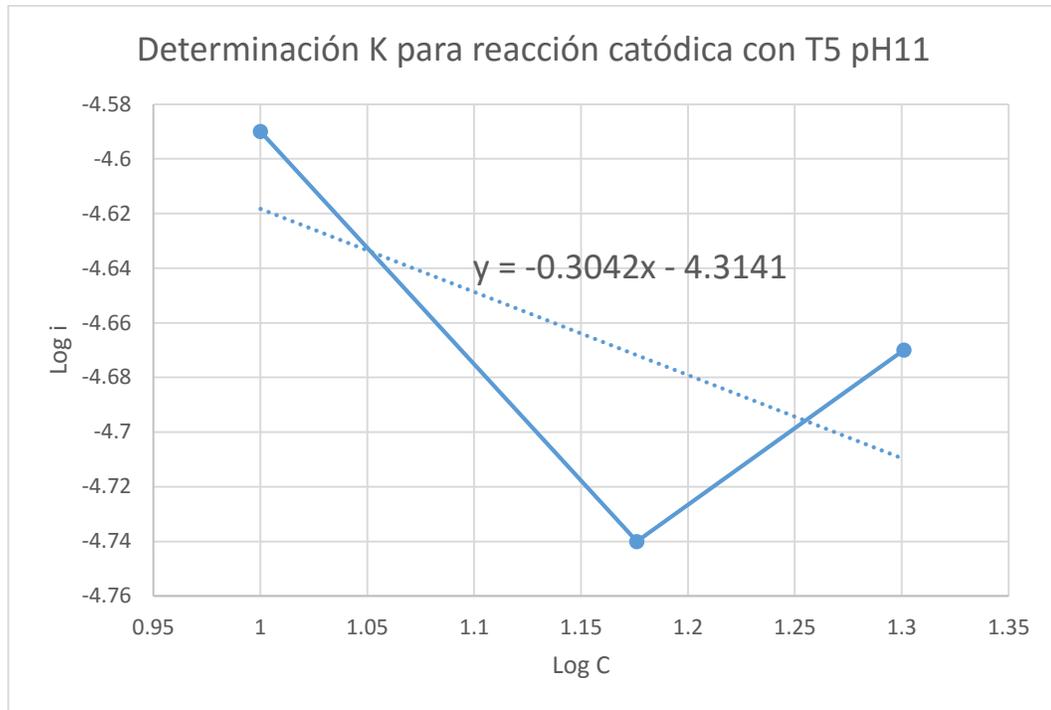


Figura 35. Determinación del parámetro cinético K de la reacción de reducción catódica del oxígeno a partir de las concentraciones del depresor T5 (Schinopsis Balansae) a pH11. Donde K= -0.3042

Tabla 9. Datos obtenidos en las curvas de la Figura 32.

C_{T5} (ppm)	log [C_{T5}]	log i [mA/cm²]
10	1	-4.59
15	1.17609126	-4.74
20	1.30103	-4.67

Donde K se representa como la pendiente de la recta.

$$K_{red} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$$

4.4 Discusión de resultados pH 11

En las Figuras 25, 26 y 27 se graficaron las curvas de la experimentación con KEX, donde se puede percibir que conforme aumenta la concentración del depresor T5 (*Schinopsis Balansae*) el valor del potencial se hace más negativo sin embargo los 3 experimentos presentan similitud. A pesar de que la figura 25 y la figura 27 presentan interferencia de datos en la zona de transporte de masa, no activacional.

Para el caso de este trabajo se estudia el efecto del depresor en la pirita y para esto no se realizará un análisis a mayor profundidad a los datos obtenidos con Xantato, estos representan meramente un sustento al enfoque principal de esta tesis.

- Oxidación anódica

Para el caso con pH 11, al graficar las tres concentraciones en una sola gráfica (figura 32) se percibe que la concentración 15ppm sale de tendencia, teniendo la mayor corriente, y para este caso se tiene que la concentración de 10ppm presenta la menor magnitud de corriente al potencial fijo. Para esta experimentación se realizó nuevamente por triplicado y se calculó el promedio para poder graficar y comparar las tres curvas anódicas. Al potencial fijo se obtienen tres magnitudes de $\log(i)$ los cuales se ocuparon para poder graficar la figura 33, comparando esos $\log(i)$ con sus respectivas concentraciones. De esta Figura 33 determinamos el valor de la constante de rapidez K , la cual tiene un valor de 0.5054

Al analizar de manera independiente cada concentración empezando por 10ppm se tiene para esta un potencial de reposo 30mV el cual se puede percibir en la Figura 28, para el caso de la concentración a 15ppm se presenta un potencial de reposo de 4mV apreciado en la Figura 28 y por último para una concentración de

20ppm se tiene un potencial de reposo de 12mV como lo podemos observar en la Figura 30.

Para los tres casos se observa similitud entre sí, y las tres fueron realizadas a una a una velocidad de barrido de 0.5mV/s.

A partir de las figuras 28, 29 y 30 se ha determinado el valor promedio de la pendiente anódica de manera gráfica, en los tres casos se tienen pendientes de tafel de 120mV/dec. Lo que en promedio nos da el mismo valor 120mV/dec.

- Reducción catódica

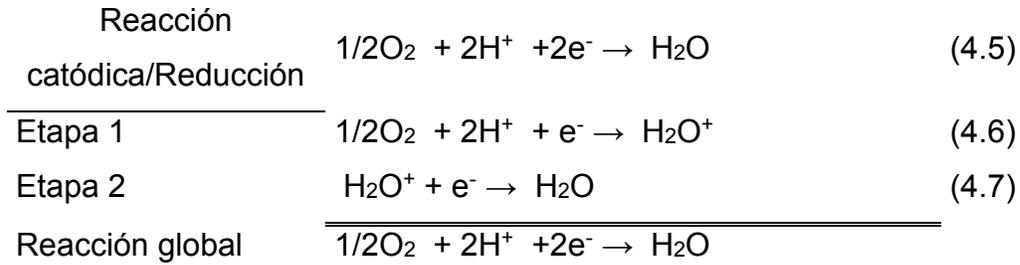
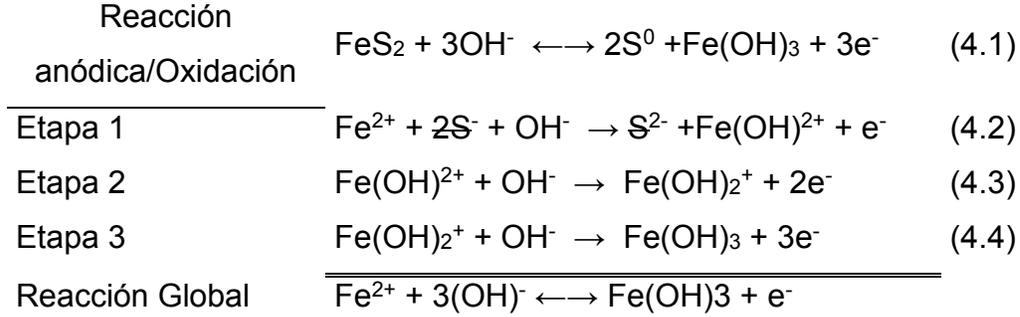
En la gráfica de la Figura 34, se graficaron las tres curvas catódicas que representan la reducción de oxígeno a diferentes concentraciones del depresor T5 (*Schinopsis Balansae*). En dicha Figura se puede percibir la similitud entre las tres concentraciones. A un potencial fijo se determina que corrientes se obtienen para cada concentración, para este caso se tiene que el logaritmo de la menor cantidad de corriente por unidad de área es la de 15ppm, y la de mayor corriente es la de 10ppm. Siendo 20ppm intermedio, sin embargo la variación de esta corriente entre los tres datos no varía en muchas unidades. Con estos resultados se procede a graficar los logaritmos de corriente contra las concentraciones involucradas. Para así obtener la Figura 35. La cual nos provee de los datos suficientes para poder determinar una constante de velocidad de reducción K_{red} la cual nos da un valor de -0.3042.

Con anterioridad se ha mencionado sobre la similitud y sobre los potenciales de reposo para cada concentración del depresor y las pendientes catódicas para los tres casos dan 120mV/dec. Para cada caso, dando un promedio de 120mV/dec. Entre los tres.

Tabla 10. Cálculo de pendientes de Tafel para concentraciones de 10, 15 y 20ppm de Schinopsis Balansae T5 y datos electroquímicos. Para pH 11

Puntos de la gráfica	11T10	11T15	11T20
yfa	0.188	0.196	0.210
ya	0.068	0.076	0.090
ya+i	-0.052	-0.044	-0.030
xfa	-3.961	-3.8526	-3.951
xia	-4.961	-4.8526	-4.951
xia+i	-5.961	-5.8526	-5.951
ba	120	120	120
yfc	-0.152	-0.174	-0.140
yc	-0.032	-0.054	-0.020
yc+i	0.088	0.066	0.100
xfc	-3.862	-3.7746	-3.893
xic	-4.862	-4.7746	-4.893
xic+i	-5.862	-5.7746	5.89346915
bc	-120	-120	-120
Log(i_{corr})	-5.39	-5.37	-5.31
E₀	0.018	0.010	0.03

Reacciones propuestas.



Las reacciones propuestas, son las mismas que las mencionadas a pH10, no obstante hay que tener en cuenta que a mayor concentración de OH^- la velocidad de reacción de oxidación puede ser mayor o impedir el transporte de carga. Los parámetros predichos para este mecanismo dependen de la formación de hidróxidos en el caso de la oxidación y en la reducción de la cantidad de H^+ como intermedios. Si el intermedio adsorbido sigue en comportamiento de adsorción del tipo Temkin $0.2 < \theta < 0.8$ y se supone que la etapa 2 es la etapa determinante del proceso y tendríamos lo siguiente

$$v_1 = k'_{ox,1}(1 - \theta)(C_{\text{OH}^-})e^{\left(\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right)} \quad (4.1')$$

$$v_{-1} = k'_{red,1}\theta e^{\left(-\frac{\beta_1 FE}{RT}\right)} \quad (4.2')$$

$$v_2 = k'_{ox,2}\theta e^{\left(\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right)} \quad (4.3')$$

$$v_{-2} = k'_{red,2}C_{\text{H}^+}e^{\left(-\frac{\beta_2 FE}{RT}\right)} \quad (4.4')$$

Siendo la expresión (4.1) y (4.5) las reacciones en equilibrio y el recubrimiento bajo se tiene que

$$(4.1) \quad \theta = \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_{OH} e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \quad (4.5')$$

$$(4.5) \quad \theta = \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_H \quad (4.6')$$

Considerando la teoría de cuasi-estabilidad y a las expresiones (4.2) y (4.6) como determinantes de la rapidez a potenciales suficientemente positivos sustituimos las ecuaciones (4.5') y (4.6') en la ecuación (4.3') para cada caso tenemos:

Para (4.1) Oxidación avanzada de pirita

$$\begin{aligned} v_2 &= k'_{ox,2} \theta e^{\left(\frac{(1-\beta_2)FE}{RT}\right)} \\ &= k'_{ox,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_{OH} e^{\left(\frac{2FE(1-\beta_2)}{RT}\right)} \end{aligned} \quad (4.7')$$

Para (4.5) Reducción del oxígeno.

$$\begin{aligned} v_{-2} &= k'_{red,2} \theta e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \\ &= k'_{red,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}} C_H e^{\left(\frac{2FE(\beta_2)}{RT}\right)} \end{aligned} \quad (4.8')$$

Considerando $\beta_2 = 0.5$; $K_a = k'_{ox,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}}$ y $K_c = k'_{red,2} \frac{k'_{ox,1}}{k'_{red,1}}$

$$v_2 = K_a C_{OH} e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} = K_a (10^{-14+pH}) e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \quad (4.9')$$

$$v_{-2} = K_c C_H e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} = K_c (10^{-pH}) e^{\left(\frac{FE}{RT}\right)} \quad (4.10')$$

La ecuación (4.9') permite calcular por este método la rapidez de reacción anódica o de oxidación.

La ecuación (4.10') permite calcular por este método la rapidez de reacción catódica o de reducción.

A continuación se enlistan los parámetros cinéticos experimentales a pH 11 comparados con los datos teóricos (*véase referencia 20*)

Tabla 11. Parámetros cinéticos de oxidación anódica de piritita con OH⁻

Concepto	$b_a = \frac{\partial \ln(E)}{\partial \ln(i)}$	$K_{ox} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$
Valores teóricos	120mV	2
Valores Experimentales	120mV	0.5054
Unidades de diferencia	0	1.4946

Tabla 12. Parámetros cinéticos de reducción catódica de oxígeno

Concepto	$b_c = \frac{\partial \ln(E)}{\partial \ln(i)}$	$K_{ox} = \frac{\partial \ln(i)}{\partial \ln(C_{T5})}$
Valores teóricos	120mV	2
Valores Experimentales	120mV	0.3042
Unidades de diferencia	0	1.6958

4.5 Comparación entre pH 10 y pH 11

Tabla 13. Comparación de los resultados entre pH10 y pH11 de los potenciales de reposo

C_{T5} (ppm)	E_{reposo} pH10 (mV) vs Ag/AgCl	E_{reposo} pH11 (mV) vs Ag/AgCl	Diferencia ΔE (mV)
10	-2	30	32
15	-4	4	8
20	54	12	42

Tabla 14. Comparación de los resultados anódicos entre pH10 y pH11 del logaritmo de la densidad de corriente a un Potencial fijo de 0.072V

C_{T5} (ppm)	log i_{pH10} [mA/cm²]	log i_{pH11} [mA/cm²]	Diferencia
10	-5.135	-5.11	0.025
15	-4.893	-4.887	0.006
20	-4.944	-5.752	0.808

Tabla 15. Comparación de los resultados catódicos entre pH10 y pH11 del logaritmo de la densidad de corriente a un Potencial fijo de -0.024V

C_{T5} (ppm)	log i_{pH10} [mA/cm²]	log i_{pH11} [mA/cm²]	Diferencia
10	-4.847	-5.533	0.686
15	-5.055	-5.439	0.384
20	-4.942	-5.025	0.083

Al observar la Tabla 13 y las diferencias entre los potenciales de reposo a las distintas concentraciones del depresor no existe gran diferencia entre los potenciales dado que ocurren las mismas reacciones a los diferentes pH's.

En cuanto a la tabla 14 donde se obtiene los logaritmos de las densidades de corriente a un potencial fijo donde cruzaran todos los datos. Se tiene una gran diferencia a 20ppm entre el pH10 y el pH11. Esto probablemente se deba por una saturación de OH^- a mayor pH la disolución presenta mayor cantidad de electrolitos y esto puede generar un problema de transporte electrónico en la disolución. En general suele presentarse menor densidad de corriente a mayores pH.

Observando la Tabla 15. Donde se estableció un potencial fijo de -24mV se puede apreciar el mismo fenómeno donde la mayor concentración de OH^- resulta en una menor densidad de corriente y en este caso este comportamiento se presenta en las tres concentraciones. Lo más probable se deba a la saturación de electrolitos o probablemente por un cambio en la superficie del mineral.

CAPITULO V

5.1 Conclusiones

1. Los resultados mostrados en este trabajo muestran que a mayor pH se disminuye la densidad de corriente a un potencial dado.
2. Las variables por lo tanto para calcular la rapidez de reacción son la concentración de depresor al suministrar OH^- en su desdoblamiento, pH, y la temperatura al estar involucrada en la ecuación
3. A mayor concentración de pH la superficie del mineral el FeS_2 reacciona con los OH^- en el sistema para formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y así poder deprimir el mineral.
4. Las constantes de rapidez de reacción encontrados bajo experimentación en este trabajo tuvieron valores de $2.3738_{K,\text{an}}$; $1.5619_{K,\text{cat}}$ para el pH 10 y para valores de pH 11 se obtuvieron $0.5054_{K,\text{an}}$; $0.3042_{K,\text{cat}}$.
5. La etapa determinante de reacción está determinada por la reacción controlada por la concentración de OH^- donde se presenta una pendiente de 120mV/dec y el orden de reacción para estas reacciones es 2.
6. Este trabajo de tesis puede utilizarse como manual en experimentos de flotación, depresión de minerales y estudios potenciodinámicos.

CAPITULO VI

6.1 Bibliografía

1. Wills, B. A. Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. Oxford: Pergamon, 1979. Print.

2. Bulatovic, Srdjan M. Handbook of Flotation Reagents. 2010 ed. Vol. 2. N.p.: n.p., n.d. ISBN: 978-0-444-53082-0. Web.

3. Kelly, Errol G., David J. Spottiswood, and Rafael García Díaz. Introducción Al Procesamiento De Minerales. México: Noriega Edits., 1990. Print.

4. Habashi, Fathi. Handbook of Extractive Metallurgy. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. Print.

5. Rao, S. R., and J. A. Finch. "Electrochemical Studies on the Flotation of Sulphide Minerals with Special Reference to Pyrite-Sphalerite—II. Flotation Studies." Canadian Metallurgical Quarterly 26.3 (1987): 173-75. Web.

6. Yang, Fan, Wei Sun, and Yuehua Hu. "QSAR Analysis of Selectivity in Flotation of Chalcopyrite from Pyrite for Xanthate Derivatives: Xanthogen Formates and Thionocarbamates." Minerals Engineering 39 (2012): 140-48. Web.

7. Hu, Yuehua, Wei Sun, and Dianzuo Wang. Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals. Beijing: Tsinghua UP, 2009. Print.

8. Forssberg, K. S. Eric. Flotation of Sulphide Minerals. Amsterdam: Elsevier, 1985. Print.

9.WEB:https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_flotacion.asp WEB

10. López Valdivieso, Alejandro; "Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos" Instituto de Metalurgia, Universidad de San Luis Potosí, México.WEB:

[http://www.metso.com/miningandconstruction/mct_service.nsf/WebWID/WTB-120118-22576-62301/\\$File/145.pdf](http://www.metso.com/miningandconstruction/mct_service.nsf/WebWID/WTB-120118-22576-62301/$File/145.pdf)

11. Huerta Cerdán, Antonio; “Estudios de cinética de flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos”, Tesis para obtención de grado de Maestría en Ciencias Químicas Metalurgia, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 1991. Print

12. Web: https://www.uam.es/docencia/revero00/docs/cinetica_electroquimica.ppt

13. Méndez Muñoz Erika Gloria, “Flotación selectiva de enargita desde un concentrado final de sulfuros de cobre de Collahuasi”, Tesis para obtención de grado de ingeniero civil de minas, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2009 Web

-14. A. Ballester, L. F. Verdeja, J. Sancho. ” Metalurgia extractiva (fundamentos)”, Volumen I, Síntesis, España, 1987. Web

15. Secretaría de ambiente y desarrollo sustentable de la nación, Jefatura de Gabinete de Ministros, Presidencia de la Nación, Republica de Argentina <http://www.ambiente.gov.ar/?aplicacion=normativa&IdNorma=795&IdSeccion=0> Consultado el 20 de septiembre 2015 Web

16. Missouri Botanical Garden, Tropicos.org <http://www.tropicos.org/Name/1300194> Consultado el 20 de septiembre 2015 Web

17. E.H. Oelkers, H.C. Helgeson, E.L. Shock, D.A. Sverjensky, J.W. Johnson, V.A. Pokrovskii, J. Phys. Chem. Ref. Data 24, 4 (1995): p. 1401-1560. Web

18. M.W. Chase, J.R. Downey, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph no. 9 (1998). Web

19. M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Fruip, R.A. Madonald, A.N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data 14, 1 (1985). Web

20. Acosta, J.M. Fundamentos de Electrónica: cinética electroquímica y sus aplicaciones. Editorial Alhambra, Primera ed. 1981. Print

21. V.Vigdergauz, V. Chanturiya, T. Nedosekina, Pyrite Surface Hydrophobicity Electrochemical Study, Institute of Complex Exploitation o Mineral Resources, Russian Academy of Sciences 1996. Web
22. Amra Jordaan, Maryam. The analysis of natural and sulfited commercial quebracho (*schinopsis lorentzii*) and acacia (*acacia mearnsii*) Proanthocyanidin extracts with electrospray ionization mass spectrometry, Department of Chemistry Faculty of Natural and agricultural Sciences, University of the Free State Bloemfontein, 2013. Web
23. J. Genesca^a, J. Mendoza^b, R. Duran^b y E. García^b Conventional DC electrochemical techniques in corrosión testing, a. Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Chemistry UNAM. b. Instituto mexicano del Petroleo. Web.
24. Williamson, Mark. Rimstidt, Donald. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueoys pyrite oxidation, Virginia Institute and State University, Blacksburg, 1994. Web
25. Mendiratta Neeraj, Kinetic Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption, Virginia Polytechnic Institute, 2000. Web
26. Timell, T.E. Proceedings of the Eight Cellulose Conference I. wood chemicals- A future challenge, John Wiley & Sons. 1975. Web
27. Primera parte situación de la minería en México en 2014, CAMIMEX. https://www.camimex.org.mx/files/4314/3916/7844/2_situacion_2015.pdf Web
28. Anuario Estadístico de la minería Mexicana 2012, Edición 2013. Secretaría de Economía, Estados Unidos Mexicanos. Web
29. Leja Jan. "Surface Chemistry of froth flotation", Ed. Plenum Press. U.S.A. 1982 Web.
30. Skoog Douglas A., "Química Analítica", 6ta edición. Colombia 1995. Print

6.2 Referencia Figuras

31.

<https://www.codelcoeduca.cl/img/proceso/flotacion/esq-flotacion.gif>

32.

<http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/viewFile/1715/11607/24948>

33.

<http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/imagenes/1.CC/CC38/3.3.jpg>

34.

https://es.wikipedia.org/wiki/Pirita#/media/File:Pyrite_from_Ampliaci%C3%B3n_a_Victoria_Mine,_Navaj%C3%BAn,_La_Rioja,_Spain_2.jpg

35.

http://www.accefyn.org.co/revista/Vol_34/131/241-252.pdf

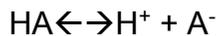
36.

<http://patentimages.storage.googleapis.com/US6309533B1/US06309533-20011030-D00001.png>

Apéndice A

Preparación de soluciones buffer para un pH 10 y pH 11

La disolución buffer es definida como la disolución que se resiste al cambio del valor del pH cuando una cantidad pequeña de ácido o base es adicionada o aun cuando la disolución es diluida. Una solución buffer consiste en una mezcla de un ácido débil y su base conjugada o una base débil y su ácido conjugado a una determinada relación de concentraciones. Considérese un ácido débil HA y su base conjugada de producto de ionización:



Pero ahora nosotros adicionamos una fuente de iones básicos al sistema (A^-), la concentración del ion hidrogeno es proporcional a la división de las concentraciones del ácido débil entre la concentración del ion básico, la concentración del ion hidrogeno puede ser escrita de la siguiente manera:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Aplicando el menos logaritmo e invirtiendo las concentraciones del ácido débil y si base conjugada obtenemos la final expresión llamada ecuación de Henderson – Hasselbach [Ref. 29]

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Para La preparación de los buffer se tomó reactivo en estado sólido y se prepararon 6 litros de cada disolución por cada pH requerido en un matraz aforado de 1 Litro

- Preparación Buffer pH 10

500mL de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [0.025M] + 183mL NaOH [0.1M]

→ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

$$1L * \left(\frac{0.025 \text{ mol } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}{1L} \right) \left(\frac{381.422 \text{ g } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} \right) = 9.535 \text{ g } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$$

→NaOH

$$1L * \left(\frac{0.01 \text{ mol } \text{NaOH}}{1L} \right) \left(\frac{40 \text{ g } \text{NaOH}}{1 \text{ mol } \text{NaOH}} \right) = 4 \text{ g } \text{NaOH}$$

- Para el Buffer pH 11

500mL NaHCO_3 [0.05M] + 227mL NaOH [0.1M]

→ NaHCO_3

$$1L * \left(\frac{0.05 \text{ mol } \text{NaHCO}_3}{1L} \right) \left(\frac{84 \text{ g } \text{NaHCO}_3}{1 \text{ mol } \text{NaHCO}_3} \right) = 4.2 \text{ g } \text{NaHCO}_3$$

→NaOH

$$1L * \left(\frac{0.01 \text{ mol } \text{NaOH}}{1L} \right) \left(\frac{40 \text{ g } \text{NaOH}}{1 \text{ mol } \text{NaOH}} \right) = 4 \text{ g } \text{NaOH}$$

Apéndice B

Condiciones de operación

- Pesos de los reactivos

T5 Schinopsis Balansae

$$10\text{ppm} = 0.0027\text{g}$$

$$15\text{ppm} = 0.0041\text{g}$$

$$20\text{ppm} = 0.0054\text{g}$$

Xanato Etilico de Potasio KEX

$$1.5 \times 10^{-4} \text{ M} = 0.0065\text{g}$$

Electrodo de referencia

Para este trabajo se ocupó un electrodo de Ag/AgCl. Que tiene un potencial de referencia de -0.22233 vs ENH a 25°C

Velocidad de Barrido

Se realizaron corridas en planco de -300mV a 300mV a velocidades de 10mV/s, 1mV/s y 0.5mV/s para encontrar mejor error en los resultados, siendo la velocidad de barrido de 0.5mV/s la más adecuada.