



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS DE SURFACTANTES ANIÓNICOS DE CADENA LARGA Y SU  
APLICACIÓN EN FLOTACIÓN DE MINERALES**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**HÉCTOR OMAR PANIAGUA GUTIÉRREZ**



**MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE, 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:** JORGE ORNELAS TABARES  
**VOCAL:** ANTONIO HUERTA CERDÁN  
**SECRETARIO:** LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS  
**1er. SUPLENTE:** JUAN MANUEL GERMAN ACACIO  
**2° SUPLENTE:** MAURO CRUZ MORALES

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

-LABORATORIO 111, UNIDAD DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

-LABORATORIO DE METALURGIA, DICT, EDIFICIO F, FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**

M. EN C JORGE ORNELAS TABARES

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO :**

DR. MAURO CRUZ MORALES

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

HÉCTOR OMAR PANIAGUA GUTIÉRREZ

\_\_\_\_\_

## RESUMEN

La flotación es el proceso más empleado en la industria de la concentración de minerales, y para los minerales sulfurados se emplean tensoactivos aniónicos tiólicos de bajo peso molecular, principalmente xantatos, obteniendo buenos resultados, pero no los mejores. Los reactivos que se utilizan en los procesos de concentración han sufrido escasas innovaciones. Éste trabajo presenta una revisión de la fisicoquímica de interfases de los sistemas colectores y los requerimientos para que un compuesto químico pueda desempeñarse como tal; para lo cual, se propuso el rediseño de los xantatos, aumentando la longitud de la cadena hidrocarbonada a 8 y 10 carbonos respectivamente. Todos los compuestos fueron caracterizados vía Espectroscopía IR y se determinó el punto de fusión, rendimiento de reacción y solubilidad. Además se determinó el poder colector de cada xantato sintetizado, vía Tubo Hallimond modificado, sobre ZnS puro, donde los xantatos C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub> ofrecieron mejoras superiores al 25% en porcentaje de recuperación, versus un control industrial de xantato isopropílico de potasio, C<sub>3</sub>.

## INTRODUCCIÓN

Los O-ésteres de ácido ditiocarbónico o xantatos,  $\text{ROC(=S)SH}$ , son algunos de los reactivos más utilizados en la industria del procesamiento mineral, en específico la flotación de minerales sulfurados. Sin embargo, estos reactivos impactan negativamente el ambiente debido a sus productos de descomposición como  $\text{CS}_2$  y algunos otros derivados de azufre cuando se encuentran en los jales finales de proceso.

Una planta en promedio consume 60 g de éstos reactivos por cada tonelada mineral procesada, de forma que, una planta como Minera México, Unidad Charcas, que procesa diariamente 3850 toneladas de mineral en promedio, consumirá una razón de 231 kilogramos de xantato diarios, 7.03 toneladas mensuales y 84.32 toneladas anuales.

Los procesos actuales de tratamiento de aguas de proceso, controlan iones metálicos en solución, sin embargo los iones xantato y otras sales orgánicas quedan sin tratamiento, dañando directamente el ambiente.

Estos reactivos han sufrido pequeños cambios y es difícil eliminar por completo su uso debido a la eficiencia de recuperación mineral que representa el empleo de dichas especies a nivel industrial como el xantato etílico de sodio, el xantato isopropílico de potasio y el xantato amílico de potasio; sin embargo se pueden realizar algunas modificaciones en ellos para disminuir su consumo, mejorar la eficiencia de recuperación e incluso optimar su proceso de obtención.

El presente trabajo plantea una propuesta de solución a la reducción del consumo de reactivos y aumento en el porcentaje de recuperación mineral, incrementando el largo de la cadena alquílica del xantato a 8 y 10 carbonos, xantato octílico de potasio y xantato decílico de potasio, respectivamente, y evaluando las posibles mejoras al usar los nuevos productos sintetizados en un sistema flotación de minerales sulfurados.

Ésta propuesta se basa en las teorías de adsorción de colectores tiólicos sobre minerales sulfurados como la quimisorción, los mecanismos óxido reducción sobre la superficie mineral-colector y la teoría de la hemimicela, donde se propone que un aumento en el número de grupos  $\text{CH}_2$  de la cadena alquílica del colector favorecerá la formación de agregados bidimensionales altamente hidrófobos y mecánicamente resistentes que traerán mejoras significativas a los sistemas de flotación actuales.

Para su estudio se recurrió a la síntesis y caracterización de estos nuevos colectores C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub>, a través de Espectroscopia IR, punto de fusión, rendimiento de reacción y solubilidad, su posterior evaluación sobre un sistema de flotación de pH variable (2 a 12) de ZnS activado con CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O y Metil Isobutil Carbinol (MIBC) como espumante en Tubo Hallimond Modificado y su contraste contra un control de xantato isopropílico de potasio C<sub>3</sub> para evaluar las ventajas y desventajas de los nuevos reactivos propuestos.

## JUSTIFICACIÓN

Se sintetizaron derivados de ácido xántico con diversas longitudes de cadena alquílica bajo las siguientes premisas:

- (a) Un aumento en el número de grupos CH<sub>2</sub> en la cadena alquílica del colector favorecerá la formación de una hemimicela inmóvil, altamente hidrófoba y con elevada resistencia mecánica.
- (b) El aumento en el largo de la cadena alquílica del colector incrementará el ángulo de contacto entre la burbuja y el colector, eleva la hidrofobicidad del sistema y aumenta el porcentaje de flotación.
- (c) El incremento del tamaño de la cadena alquílica reducirá la CHMC traducido en la reducción del consumo del colector para lograr el efecto de recuperación deseado.

## OBJETIVOS

Los objetivos de este estudio fueron:

- (a) Preparar xantatos de cadena alquílica superior C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub> de alta pureza para mejorar el porcentaje de flotación de concentrados minerales a través de la reacción de alcoholes superiores con KOH y su reacción con CS<sub>2</sub>.
- (b) Validar la adsorción y el poder colector de los xantatos sintetizados comparándolos contra un control de xantato isopropil de potasio C<sub>3</sub> sintetizado también a nivel laboratorio y usado ampliamente a nivel industrial.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>Resumen.....</b>	<b>iii</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>iv</b>
<b>Justificación.....</b>	<b>vi</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>vi</b>
<b>Tabla de contenido .....</b>	<b>vii</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>x</b>
<b>Índice de Tablas .....</b>	<b>xii</b>
<b>Capítulo I. Fundamentos de Flotación .....</b>	<b>1</b>
1.1 Flotación.....	2
1.2 Principios de flotación .....	4
1.2.1 Adsorción de colectores .....	4
1.2.2 Modificación y acondicionamiento .....	5
1.2.3 Espuma .....	5
1.2.3.1 Formación de espumas.....	5
1.2.3.2 Adhesión de la burbuja a la partícula mineral.....	8
1.3 Estudios en flotación .....	10
<b>Capítulo II. Colectores y sus mecanismos de adsorción .....</b>	<b>12</b>
5.1.1 2.1 Mojabilidad .....	13
2.2 Adsorción de colectores.....	13
5.1.2 2.2.1 Colectores .....	15
2.3 Mecanismos generales de adsorción .....	17
2.3.1 Fisorción .....	17
2.3.2 Quimisorción.....	18
2.3.3 Co-adsorción .....	19
2.3.4 Isotermas de adsorción .....	20

2.3.4.1 Modelos termodinámicos de las isothermas para la adsorción física.....	20
2.3.4.2 Modelos termodinámicos de las isothermas para la adsorción química.....	21
2.4 Mecanismos particulares de adsorción de colectores sobre minerales sulfurados	
(MS) .....	24
2.4.1 Mecanismos redox y ácido-base .....	24
2.4.2 Química de coloides y adsorción. La teoría de la hemimicela .....	28
2.4.2.1 Hemimicela.....	28
2.4.3 Formación del complejo mineral-colector-burbuja .....	30
<b>Capítulo III. Selección de colectores.....</b>	<b>33</b>
5.1.3 3.1 Colectores para minerales sulfurados.....	34
5.1.4 3.2 Xantatos .....	37
3.2.1 Descripción.....	37
3.2.2 Síntesis .....	38
<b>Capítulo IV. Experimental.....</b>	<b>39</b>
<b>Metodología.....</b>	<b>40</b>
5.1.5	
5.1.6 4.1 Síntesis .....	41
4.1.1 Isopropil xantato de potasio (C <sub>3</sub> , KIPX) .....	41
4.1.2 Octil xantato de potasio (C <sub>8</sub> , KOX) .....	41
4.1.3 Decil xantato de potasio (C <sub>10</sub> , KDX) .....	42
5.1.7 4.2 Efecto colector.....	43
4.2.1 Flotación en Tubo Hallimond Modificado.....	44
<b>Capítulo V. Resultados.....</b>	<b>47</b>
5.2 Síntesis .....	48
5.2.1 Propiedades físicas y químicas, rendimiento y solubilidad.....	48
5.2.2 Espectroscopia IR .....	49
5.3 Efecto colector.....	52

5.3.1	Tubo Hallimond Modificado. Superficies de respuesta. ....	52
5.3.2	Comparación del porcentaje de flotación entre KIPX y KOX y KDX a pH de operación óptimo .....	55
<b>Capítulo VI. Análisis de resultados .....</b>		<b>56</b>
5.3.3	6.1 Superficies de respuesta. Efecto de la concentración y pH sobre el porcentaje de flotación .....	57
5.3.4	6.2 Efecto del activante y su relación con el pH de la solución .....	60
5.3.5	6.3 Comparación entre xantatos de cadena larga C <sub>8</sub> y C <sub>10</sub> vs. control industrial C <sub>3</sub> ...	63
<b>Conclusiones .....</b>		<b>64</b>
<b>Anexos.....</b>		<b>67</b>
Anexo A. ....		68
Anexo B. ....		70
<b>Referencias .....</b>		<b>71</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1.1.</b> Sistema de flotación diferencial o selectiva.	2
<b>Fig. 1.2.</b> Esquema de una celda de flotación.	3
<b>Fig. 1.3.</b> Mecanismo general de colección.	4
<b>Fig. 1.4a.</b> Formación de burbuja.	7
<b>Fig. 1.4b.</b> Efecto Marangoni.	7
<b>Fig. 1.5.</b> Los tres procesos involucrados en la formación del agregado mineral/burbuja.	9
<b>Fig. 2.1.</b> Ángulo de contacto entre una burbuja de aire y una superficie sólida inmersa en un líquido.	13
<b>Fig. 2.2.</b> Diferentes ángulos de contacto (A) Alta mojabilidad (B) Mojabilidad óptima (C) No mojabilidad.	14
<b>Fig. 2.3.</b> Adhesión selectiva de burbuja de aire a partículas hidrófobas.	14
<b>Fig. 2.4.</b> Representación esquemática de un surfactante y una micela.	15
<b>Fig. 2.5.</b> Tipos básicos de colectores.	16
<b>Fig. 2.6.</b> Representación esquemática del mecanismo de quimisorción. (Azul) adsorbente, (Verde) sitios disponibles de adsorción y (Rojo) adsorbato.	18
<b>Fig 2.7a y 2.7b.</b> Disponibilidad electrónica del grupo tio y estructura de resonancia del grupo tio en un colector xántico.	26
<b>Fig. 2.8.</b> Estructura cristalina de ZnS, Esfalerita.	27
<b>Fig. 2.9.</b> Representación esquemática de la formación de la hemimicela.	28
<b>Fig. 2.10.</b> Densidad de adsorción y potencial zeta de la alúmina en función de la concentración de dodecil sulfonato a pH=7.2	29
<b>Fig. 2.11.</b> Representación esquemática la formación de agregados bidimensionales de un surfactante aniónico de cadena larga (docecil sulfonato) en una superficie de alúmina a diferentes concentraciones.	29
<b>Fig. 2.12.</b> Teoría de la interpenetración.	31
<b>Fig. 2.13.</b> Complejo de interacción colector-espumante. Orientación molecular del espumante con el colector y adherencia; mineral-burbuja.	32
<b>Fig. 3.1.</b> Xantato etílico de potasio.	37
<b>Fig. 4.1.</b> Tubo Hallimond modificado. (A, B) Tubo Hallimond (B) Vidrio poroso para generar burbujas (C) Colector fraccionado (D) Tubo calibrado para inyección de aire.	44
<b>Fig. 5.1a.</b> Xantato isopropil de potasio. C <sub>3</sub> (KIPX).	48
<b>Fig. 5.1b.</b> Xantato octil de potasio. C <sub>8</sub> . (KOX).	48
<b>Fig. 5.1c.</b> Xantato decil de potasio. C <sub>10</sub> . (KDX).	48
<b>Fig. 5.1d.</b> Síntesis de xantato a nivel laboratorio.	48
<b>Fig. 5.2a.</b> Espectroscopia IR, KIPX (C <sub>3</sub> )	50
<b>Fig. 5.2b.</b> Espectroscopia IR, KOX (C <sub>8</sub> )	50
<b>Fig. 5.2c.</b> Espectroscopia IR, KDX (C <sub>10</sub> )	51
<b>Figura 5.3a.</b> Superficie de respuesta para un sistema KOX (C <sub>8</sub> ) vs. ZnS puro activado.	52
<b>Figura 5.3b.</b> Superficie de respuesta para un sistema KDX (C <sub>10</sub> ) vs. ZnS puro activado.	53
<b>Figura 5.4a.</b> Superficie de respuesta para un sistema KOX vs. ZnS puro activado en medio básico.	54
<b>Figura 5.4b.</b> Superficie de respuesta para un sistema KDX vs. ZnS puro activado en medio básico.	54
<b>Figura 5.5a.</b> Superficie de respuesta para un sistema KOX vs. ZnS puro activado en medio ácido.	54
<b>Figura 5.5b.</b> Superficie de respuesta para un sistema KDX vs. ZnS puro activado en medio ácido.	54

<b>Fig. 5.6.</b> Porcentaje de flotación vs. Concentración de diversos colectores a pH=10.0.	55
<b>Fig. 6.1.</b> Porcentaje de flotación de esfalerita en función del pH a diferentes condiciones de solución.	60
<b>Fig. 6.2.</b> Extrapolación y contraste de los resultados de Zhuo Chen con los obtenidos experimentalmente	61

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Principales factores en la determinación de la mineralización de la burbuja y mecanismos fundamentales de flotación.	11
<b>Tabla 2.1.</b> Diferencias generales entre mecanismos de adsorción.	19
<b>Tabla 3.1.</b> Clasificación de los principales colectores tiólicos empleados en flotación de MS.	35
<b>Tabla 3.2.</b> Potencial de reducción para parejas ditiolato/tiol.	36
<b>Tabla 4.1a.</b> Acondicionamiento de muestras para el trazo de la curva Porcentaje de flotación vs. Concentración de KIPX a pH constante.	45
<b>Tabla 4.1b.</b> Acondicionamiento de muestras para el trazo de la Superficie de Respuesta Porcentaje de flotación vs. pH vs. Concentración de KOX.	45
<b>Tabla 4.1c.</b> Acondicionamiento de muestras para el trazo de la Superficie de Respuesta Porcentaje de flotación vs. pH vs. Concentración de KDX.	46
<b>Tabla 5.1</b> Rendimiento y punto de fusión de los productos obtenidos.	49
<b>Tabla 5.2.</b> Solubilidad de los productos obtenidos.	49
<b>Tabla A.1.</b> Técnicas experimentales empleadas en el estudio de procesamiento de minerales.	68



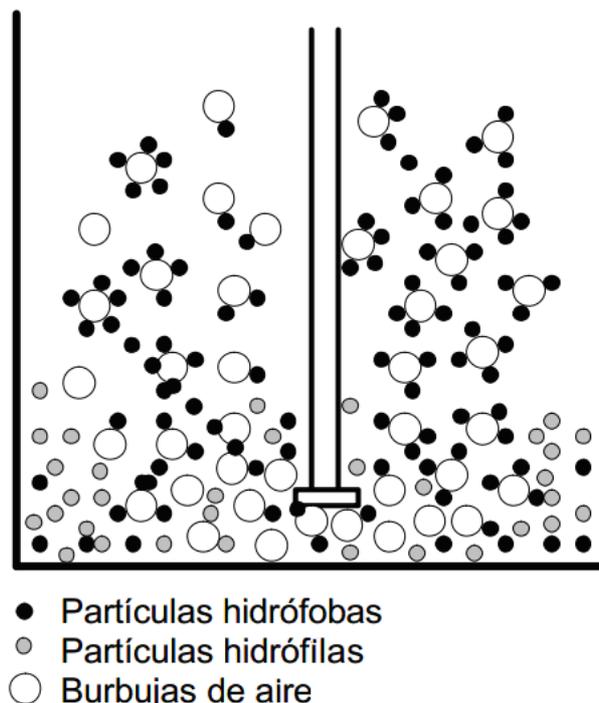
# CAPÍTULO I

## FUNDAMENTOS DE FLOTACIÓN



La flotación es un proceso fisicoquímico que permite la separación de especies minerales mediante su adhesión selectiva a burbujas de aire bajo los siguientes principios: (1) Lograr la hidrofobicidad del mineral de valor permitiendo la adherencia de las partículas sólidas a las burbujas de aire (2) La formación de una espuma estable sobre la superficie del agua que permita mantener las partículas sobre la misma.

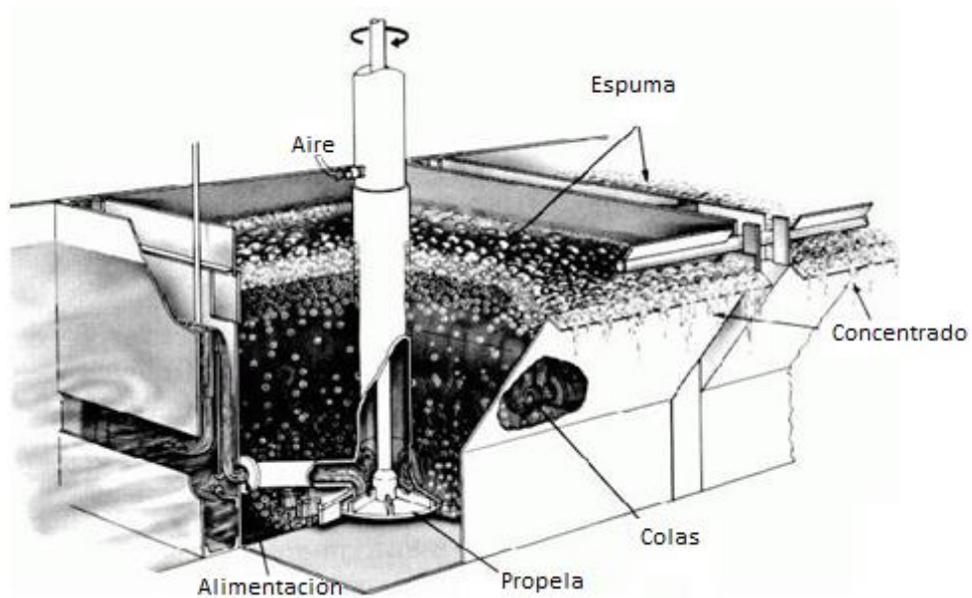
Para satisfacer estos principios se emplean reactivos químicos selectivos como colectores, depresores, activadores y espumantes [1], lo que define la clave del control de la flotación. Estos reactivos confieren hidrofobicidad o hidrofiliidad a las especies minerales de interés, de forma que, ante la presencia de un medio constituido por agua y aire (burbujas), las especies hidrófobas se adhieran a burbujas de aire para ascender a la superficie del líquido o sistema y las hidrófilas se mantengan en el fondo del sistema logrando una flotación selectiva, **Fig. 1.1**.



**Fig. 1.1.** Sistema de flotación diferencial o selectiva.

La flotación selectiva promueve la formación de distintos flujos de material, cada uno con diversa composición mineralógica o ley:

- (a) Una alimentación con material compuesto de ganga y mineral de valor sin separar.
- (b) Un concentrado que presenta un alto contenido de mineral de valor y
- (c) Una cola donde quedan atrapados los residuos del proceso, ganga y especies minerales deprimidas o con alta afinidad por el agua, **Fig. 1.2.**



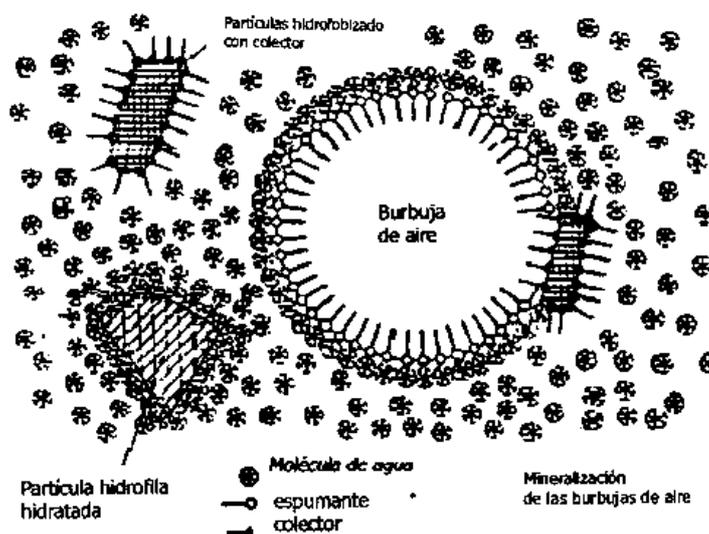
**Fig. 1.2.** Esquema de una celda de flotación. [2]

El proceso de flotación se define como un sistema de equilibrio trifásico, dinámico y agresivo. Dentro de éste sistema coexisten partículas minerales, agua, aire y una amplia variedad de especies químicas introducidas continuamente en pequeñas cantidades, generando diversas corrientes dentro del sistema con propiedades físicas y composición química distinta. La adición de éstos reactivos y su forma de interaccionar con las partículas minerales establecen tres escenarios principales para el proceso; (a) Adsorción de colectores, (b) Modificación y acondicionamiento y (c) Adhesión de burbuja al mineral o *frothing* [3]

### 1.2.1 Adsorción de colectores

Es el cambio selectivo de la superficie de un mineral resultado de la formación de una capa hidrófoba o repelente al agua sobre la misma. La adsorción crea un recubrimiento hidrófobo sobre la partícula mineral que desea ser separada de la pulpa alimentada, en función de permitir la adhesión de burbujas de aire a dichas partículas.

Durante éste proceso compuestos orgánicos surfactantes, tensoactivos o agentes colectores, son introducidos en pequeñas cantidades al sistema bajo agitación y tiempo de acondicionamiento para favorecer su adsorción y reacción química sobre las partículas minerales a flotar, **Fig. 1.3.**



**Fig. 1.3.** Mecanismo general de colección. [4]

## 1.2.2 Modificación y acondicionamiento

Es la modificación de las superficies minerales o el cambio en la composición de la fase acuosa del sistema. Su finalidad es favorecer o inhibir la acción de los colectores sobre la superficie de los minerales.

Si la adsorción de colector se favorece, el proceso se define como activación y si se inhibe, se define como depresión. La modificación también incluye el ajuste de pH del sistema y la conservación de complejos mineral-colector o protección.

La modificación es un pre requisito para la flotación de complejos mineral-colector, ya que se debe promover sólo la flotación de las especies minerales de interés y no de cualquier especie mineral.

Ésta etapa involucra reacciones químicas selectivas al mineral e interacciones físicas y químicas con el colector, permitiendo el control de los sitios de adhesión del colector sobre el mineral. Además determina el estado de la superficie de la partícula y el contenido de iones en la pulpa, para maximizar la selectividad de recuperación, ahorrar tiempo de proceso y disminuir costos de operación. [5]

## 1.2.3 Espuma

El término espuma o *froth* se refiere a la adhesión de burbujas sobre partículas minerales.

Durante este proceso también se busca prolongar la vida de las burbujas, desde su formación y su transporte vertical y horizontal hasta la superficie del sistema hidrodinámico turbulento.

### 1.2.3.1 Formación de espumas

El agua pura no hace espuma, por lo que es necesario el uso de agentes externos como cresol, aceite de pino, MIBC (Metil Isobutil Carbinol) entre otros tensoactivos que promuevan la formación de burbujas de aire o espuma con elevada resistencia mecánica.

La espuma se define como una capa de líquido globular enclaustrando vapor o gas.

Es un sistema análogo a las emulsiones, al formar capas de adsorción que rodean la fase dispersa, resaltando en éste caso que, la fase dispersa en las espumas es un gas, mientras que en las emulsiones es un líquido. [6]

Las propiedades de los líquidos que promueven la formación de capas de adsorción que rodean la fase dispersa, en éste caso aire, son la viscosidad y la tensión superficial.

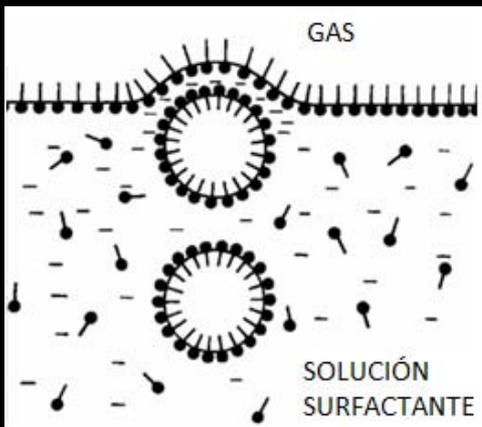
Los agentes espumantes o *frothers* no afectan la viscosidad del agua, pero se concentran en las interfaces entre el agua y los cuerpos de gas introducidos, disminuyendo la tensión superficial del agua y generando un gradiente de tensión que permite la transferencia de masa en la interfase de ambos fluídos, dando lugar a la formación de una esfera hueca o burbuja estable. Éste fenómeno lo representa la Ecuación de Gibbs,

$$\frac{d\sigma}{dc} = -RT \frac{U}{c} \quad \text{(Ec. 1.1)}$$

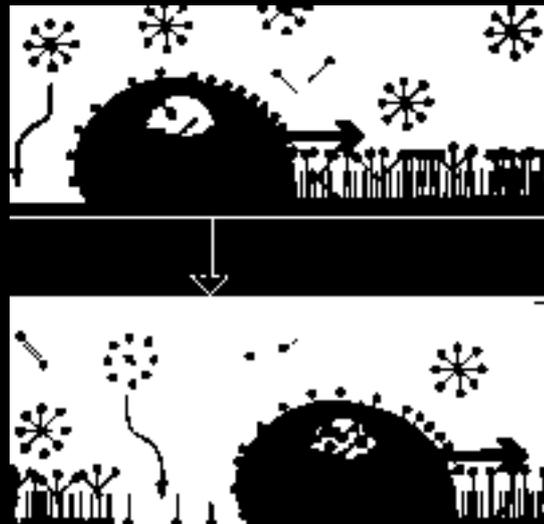
donde  $\sigma$  es la tensión superficial,  $C$  la concentración,  $U$  la cantidad de reactivo adsorbida,  $R$  la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura absoluta. [7]

## Efecto Gibbs-Marangoni

(a) Generación de un gradiente de tensión superficial suficiente para formar la burbuja en presencia de tensoactivos, **Fig 1.4a** y (b) **Fig 1.4b**, Estabilización de la burbuja. Estiramiento de la película de espumante, disminución de la concentración y aumento de la tensión superficial en el interior de la burbuja (arriba); Refuerzo selectivo de espumante en zonas débiles de la burbuja, reducción de la evaporación e incremento de la resistencia a las tensiones externas, (abajo). <sup>[8]</sup>



**Fig. 1.4a.** Formación de burbuja.<sup>[9]</sup>



**Fig. 1.4b.** Efecto Marangoni<sup>[10]</sup>

### 1.2.3.2 Adhesión de la burbuja a la partícula mineral

El mecanismo de adhesión de burbuja a la partícula mineral y el transporte de ésta espuma formada, está asociado en principio a la hidrofobicidad de la partícula mineral y un gran número de factores físicos, químicos y mecánicos que rigen dicho fenómeno. La adhesión se representa matemáticamente con la Ec. 1.2, trabajo de adhesión, misma que constituye los criterios para definir la afinidad entre dos fases:

$$\Delta G = W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

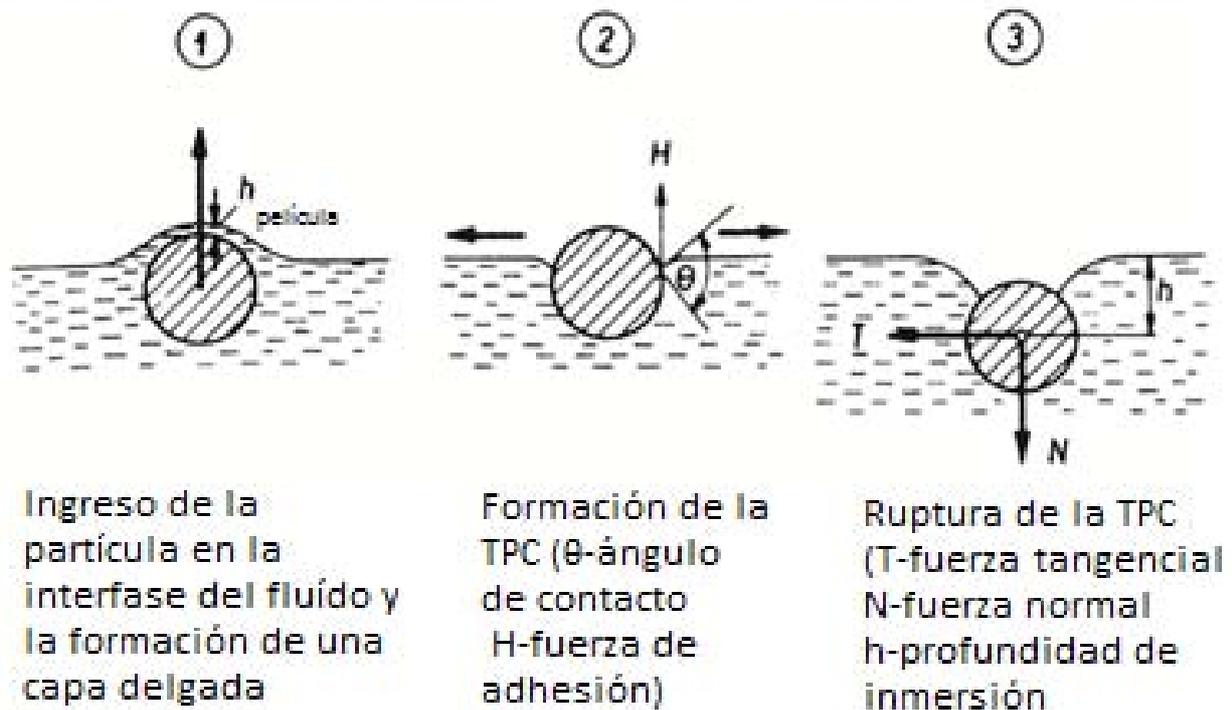
donde  $\gamma_{LV}$  es la energía libre en la interfase vapor/líquido,  $\gamma_{SV}$  es la energía superficial de la interfase sólido/vapor,  $\gamma_{SL}$  la energía superficial sólido/líquido y  $W_a$  el trabajo de adhesión.

La adhesión se considera la última etapa de la flotación y define la flotación selectiva.

Existen dos teorías principales para la adhesión de la burbuja:

- (a) La colisión de las partículas minerales hidrófobas con las burbujas de aire, donde el sólido se une a una partícula de aire.
- (b) La formación o nucleación de burbujas sobre las partículas minerales, resultado de la precipitación del aire disuelto en el agua.

La teoría actual propuesta por Schulze [11] plantea un mecanismo combinado en donde,  
(1) La aproximación de las partículas sólidas a la interfase sólido-líquido crea una película delgada entre la superficie sólida y la superficie del fluido debido a fuerzas electrostáticas de Van der Waals (2) Se forma una TPC (Three-Phase Contact) o Contacto de 3 fases, entre las fases líquido, sólido y gas con un ángulo de contacto  $i$ , misma que se propaga sobre toda la superficie sólida a gran velocidad para establecer una partícula en la interfase gas-líquido (3) La TPC se rompe en la interfase, aplicando un trabajo, **Fig. 1.5**.



**Fig. 1.5.** Los tres procesos involucrados en la formación del agregado mineral/burbuja. [11]

El proceso de flotación no está completamente definido debido a que los sistemas industriales son complejos, opacos y sin mecanismos claves aún descritos.

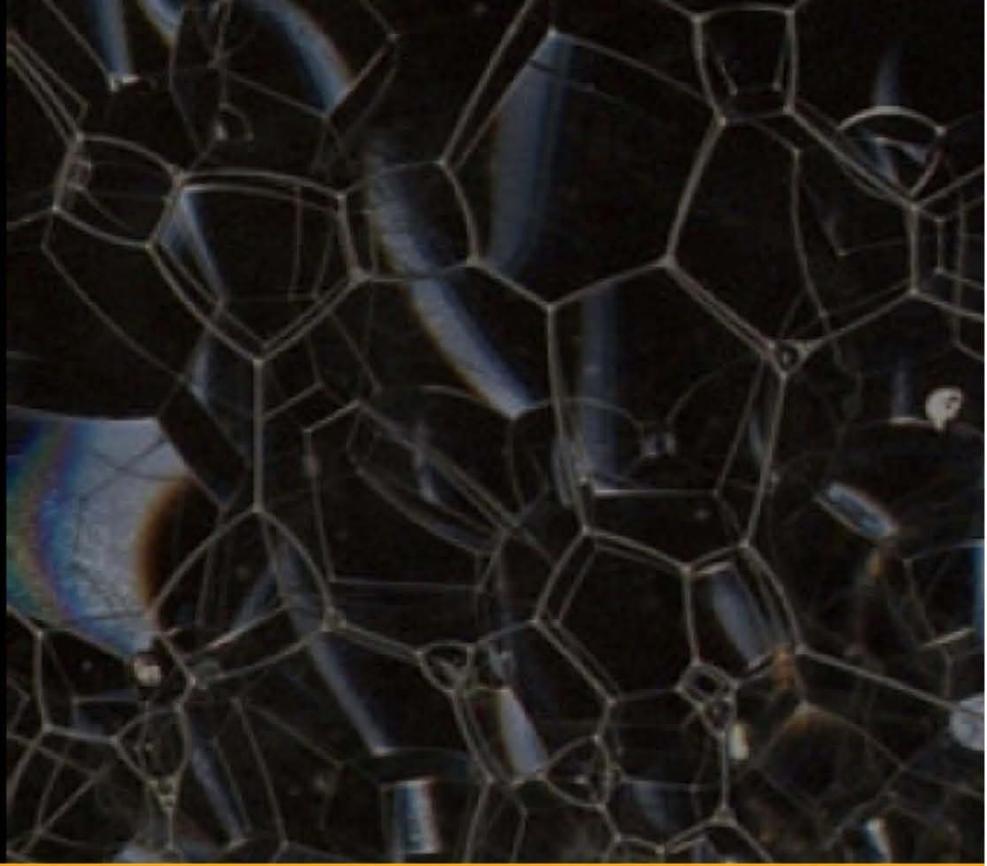
La revisión práctica de la adhesión de las burbujas al mineral es una primera aproximación a dichos mecanismos y permite afinar las características hidrodinámicas del sistema, contribuir con el diseño y mejora de celdas de flotación e incorporarse en la mejora del porcentaje de recuperación de minerales. Permite además, establecer y expresar los parámetros de control y los estados individuales que afectan la flotación, entre los que encontramos:

- (a) La interacción de las partículas con los reactivos.
- (b) La colisión de las burbujas y el anclaje de las mismas.
- (c) Acción de las fuerzas de separación.
- (d) La condición y formación del flujo de aire (inyección de aire).
- (e) El proceso de formación de la capa espumante.
- (f) Mecanismos fundamentales como el tiempo de acondicionamiento de la pulpa, el pH y el potencial óxido reductor del sistema ( $E_h$ ).

La **Tabla 1.1** indica los mecanismos más destacados en el estudio de los sistemas de flotación y sobre algunos de los cuales se centrará el presente trabajo\*.

**Tabla 1.1.** Principales factores en la determinación de la mineralización de la burbuja y mecanismos fundamentales de flotación. [12]

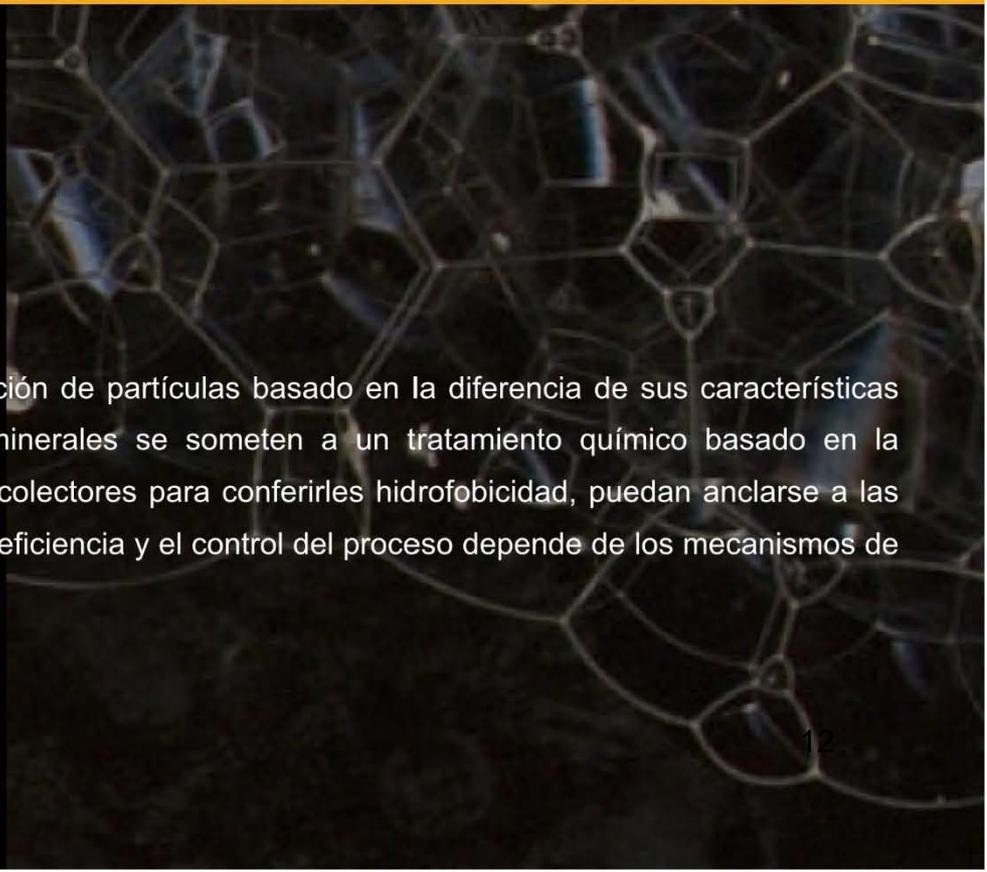
Número	Probabilidad de formación de burbujas mineralizadas	Interacciones
1	Densidad de pulpa	
2	Acción de las fuerzas de separación	
3	Procesos en la capa espumante	
4	Estabilidad de anclaje	
5	Formación de complejos o agregados mineral/burbuja	
6	Tamaño de burbuja	
7	Intensidad de agitación de pulpa	
8	Temperatura de la pulpa	
9	Gravedad específica de partículas	
10	Forma de las partículas	
11	Hidratación de la superficie de la partícula	6,15,14,13
12	Naturaleza superficial de la partícula	
13	Adsorción de los gases	
14	Adsorción de reactivos*	
15	Presencia de lodos	
16	Precipitación de burbujas desde la solución	
17	Cantidad de burbujas	
18	Tiempo de residencia de burbujas en la pulpa	
19	Aereación de la pulpa	17,18,6
20	Probabilidad de colisión de las partículas con las burbujas	19,7,9
21	Probabilidad de anclaje de colectores	22,10,11
22	Modos de colisión	
23	pH de la pulpa*	
24	Oxidación de la superficie mineral, Potencial de pulpa, Eh	
25	Tiempo de acondicionamiento de la pulpa	



## CAPÍTULO II

# COLECTORES Y SUS MECANISMOS DE ADSORCIÓN

La flotación es el proceso de separación de partículas basado en la diferencia de sus características superficiales, donde las partículas minerales se someten a un tratamiento químico basado en la adsorción de agentes surfactantes o colectores para conferirles hidrofobicidad, puedan anclarse a las burbujas de aire y flotar; por lo que la eficiencia y el control del proceso depende de los mecanismos de adsorción involucrados. [13]



La hidrofobicidad es la propiedad física de las moléculas para que sean repelidas por una masa de agua. [14]

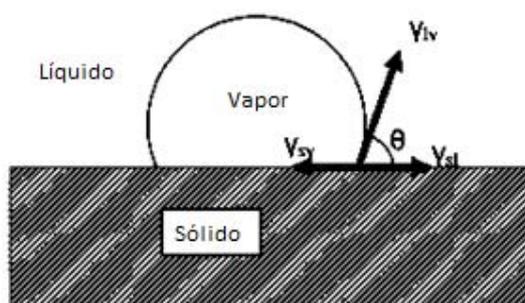
Dichas moléculas tienden a ser no-polares y por lo tanto son atraídas por moléculas neutras, por solventes no polares o burbujas de aire. Las partículas hidrófobas en agua comúnmente forman aglomerados conocidos como micelas y exhiben baja mojabilidad.

La mojabilidad o humectabilidad es la capacidad de un fluido, en éste caso agua, para mantener el contacto con una superficie sólida, resultado de las interacciones intermoleculares cuando los dos se juntan. El grado de humectación o humectabilidad está decidido por un equilibrio entre las fuerzas de adhesión y fuerzas de cohesión que actúan sobre un fluido rodeado por gas, mismas que se analizan a través del ángulo de contacto  $\theta$  expresado matemáticamente con la ecuación de Young/Dupre:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde  $\gamma_{LV}$  es la energía libre en la interfase vapor/líquido,  $\gamma_{SV}$  es la energía superficial de la interfase sólido/vapor,  $\gamma_{SL}$  es la energía superficial en la interfase sólido/líquido, y  $\theta$  es el ángulo de contacto que se forma en la unión entre las fases, vapor, sólido y líquido.

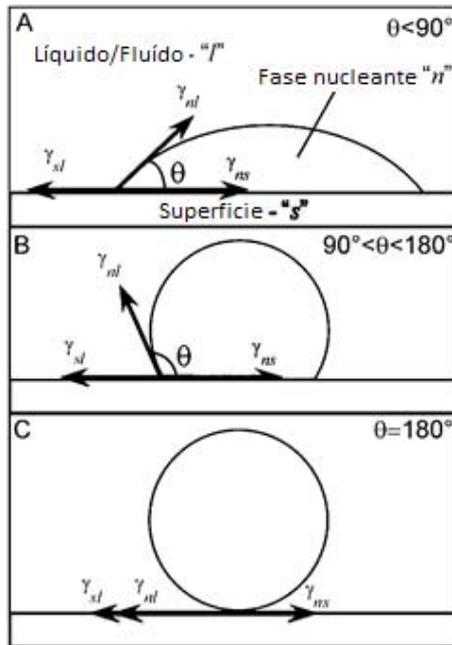
**Fig. 2.1.**



**Fig. 2.1.** Ángulo de contacto entre una burbuja de aire y una superficie sólida inmersa en un líquido. [15]

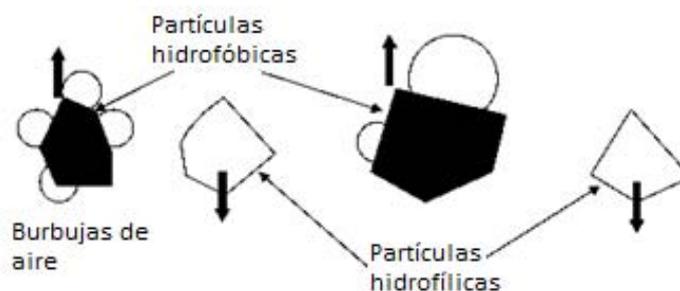
En la **Fig. 2.2** se observa que, si el ángulo de contacto es muy pequeño, la superficie presentará elevada mojabilidad, mientras que un ángulo de contacto elevado sugiere una

pequeña mojabilidad de la superficie. El ángulo de contacto efectivo para la flotación es cercano a los  $90^\circ$  en la mayoría de los casos.



**Fig. 2.2.** Diferentes ángulos de contacto (A) Alta mojabilidad (B) Mojabilidad óptima (C) No mojabilidad. [16]

La diferencia de la mojabilidad de las partículas minerales es una de las bases de la flotación, ya que una partícula hidrófoba se define como una partícula con nula mojabilidad y una partícula hidrófila se define como una superficie altamente mojable, de manera que redefiniendo la flotación, la podemos observar como un sistema donde separamos partículas mojables de las no mojables o hidrófilas de las hidrófobas, **Fig. 2.3.**



**Fig. 2.3.** Adhesión selectiva de burbuja de aire a partículas hidrófobas. [17]

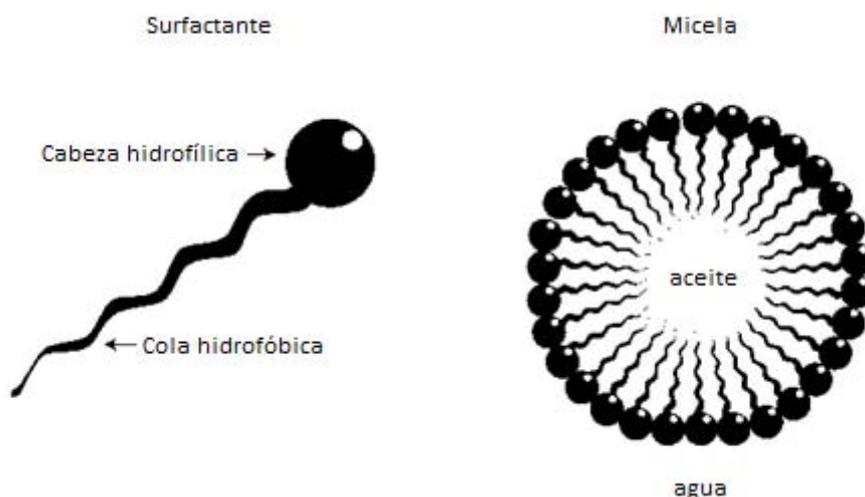
Muchas partículas poseen un comportamiento hidrófobo natural, sin embargo, otros minerales como los minerales sulfurados, requieren un tratamiento químico basado en la adsorción de colectores. [18]

La adsorción se refiere al proceso de acumulación de un compuesto químico (adsorbato), en una determinada interfase (adsorbente), en éste caso en la interfase sólido-líquido. Éste proceso define las propiedades superficiales de los minerales y establece los parámetros que estiman el funcionamiento del sistema, aproximan el porcentaje de flotación, la eficiencia del proceso y permite diseñar interacciones mineral-colector. [19]

Existen diversos mecanismos involucrados en la adsorción de colectores sobre superficies, destacando los mecanismos generales como la fisi- y quimisorción y los mecanismos particulares como el efecto del pH y las especies químicas presentes en solución para cada caso de especie mineral.

### 2.2.1 Colectores

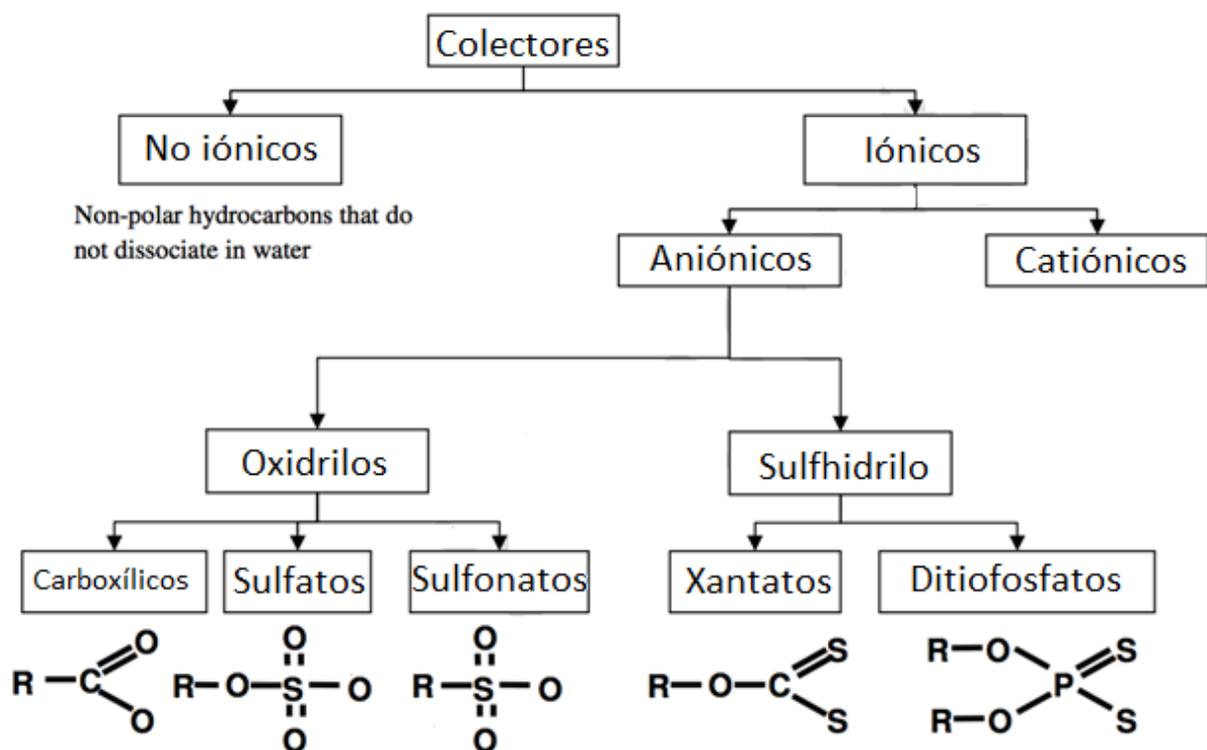
Son agentes tensoactivos, moléculas anfifílicas que contienen una región hidrófila afin al agua, solventes polares y superficies electrónicamente cargadas (solidofílica) y otra hidrófoba repelente al agua y afín por los solventes no polares. **Fig. 2.4,**



**Fig. 2.4.** Representación esquemática de un tensoactivo y una micela. [20]

Los colectores forman monocapas hidrófobas sobre las partículas y disminuyen la mojabilidad mineral para facilitar la adhesión de las burbujas en la superficie sólida. Pueden modificar las propiedades superficiales a bajas concentraciones, son capaces de formar agregados en solución (micelas) y en la interfase sólido-líquido (hemimicelas), agregados bidimensionales gobernantes sobre las propiedades superficiales de los minerales. [21]

La clasificación de los colectores depende principalmente del carácter de su carga iónica y se dividen en no iónicos, catiónicos o aniónicos, **Fig. 2.5**.



**Fig. 2.5.** Tipos básicos de colectores. Donde R representa una cadena hidrocarbonada de longitud o configuración espacial variable. [22]

La adsorción de los tensoactivos iónicos se determina por fuerzas atractivas adicionales, atracciones coulómbicas, interacciones químicas y fuerzas de Van der Waals [23] y se clasifica en dos casos:

- (a) Si no ocurre transferencia de electrones durante la adsorción se define como adsorción física o fisisorción.
- (b) Si hay transferencia electrónica durante la adsorción o hay reacción química se define como quimisorción. [24]

En ciencia de minerales es importante identificar el caso particular de adsorción, sin embargo, los mecanismos de adsorción en sistemas reales permiten la coexistencia de ambos procesos.

### **2.3.1 Fisisorción**

Éste fenómeno involucra la reducción de la energía libre de la superficie, p.ej. la adsorción de vapores no reactivos en carbón activado. La fisisorción es el caso más común de adsorción y en él, las moléculas son atraídas y adheridas a la superficie por fuerzas de Van der Waals.

La fisisorción es el resultado de interacciones relativamente débiles y de corto alcance entre el sólido y la superficie gaseosa con calores de adsorción por debajo de los 80 kJ/mol.

La adsorción física no afecta la estructura o la textura del adsorbente, es completamente reversible y ocurre en cualquier superficie que cumpla con las características de temperatura y presión requeridas.

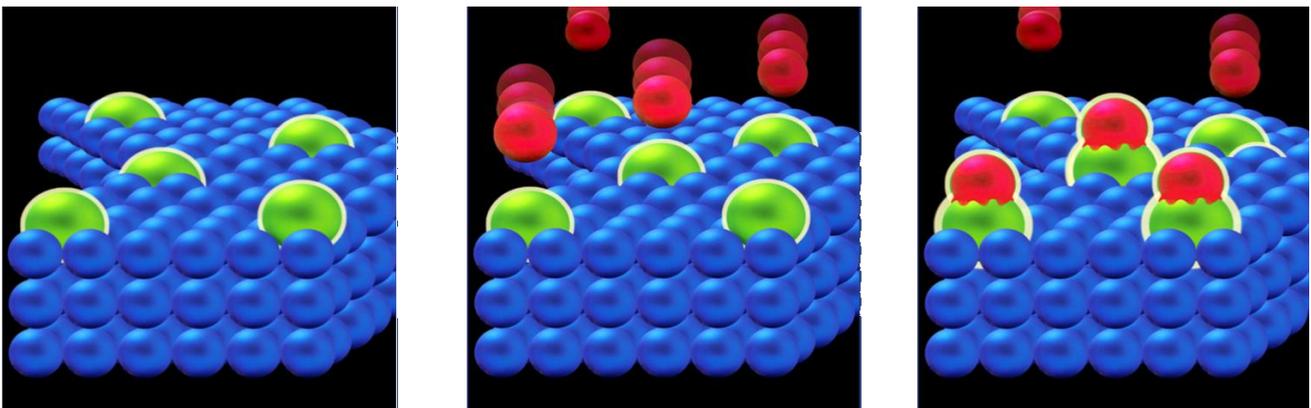
En el procesamiento de minerales, la medición de la adsorción física de los gases se utiliza para determinar el área superficial específica de sólidos finamente divididos como minerales porosos y arcillas.

### 2.3.2 Quimisorción

En contraste con la fisisorción, la quimisorción muestra interacciones más fuertes adsorbente-adsorbato con calores de adsorción superiores a los 800 kJ/mol.

Durante la quimisorción el adsorbato se separa en radicales o iones para formar un enlace químico o intercambio electrónico en los sitios activos de adsorción; ésta interacción involucra el intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente para formar un complejo superficial.

La quimisorción es difícilmente reversible debido a que implica cambios químicos sobre las especies que interactúan, además de sólo ocurrir en sitios superficiales específicos y localizados, **Fig. 2.6** [25]



**Fig. 2.6.** Representación esquemática del mecanismo de quimisorción. (Azul) adsorbente, (Verde) sitios disponibles de adsorción y (Rojo) adsorbato. [25]

La **Tabla 2.1**, muestra las diferencias generales entre ambos tipos de adsorción.

**Tabla 2.1.** Diferencias generales entre mecanismos de adsorción. [25]

	Quimisorción	Fisorción
Intervalo de temperatura	Ilimitado	Cerca o debajo de condensación del gas
Entalpía de adsorción	80-800 kJ/mol	5-80 kJ/mol
Naturaleza de adsorción	Irreversible	Reversible
Saturación	Limitado a una capa. Monocapa	Formación multicapa
Cinética de adsorción	Variable, depende de proceso de activación	No rápido-Proceso activado
Ejemplo	Adsorción de colectores en minerales sulfurados	Adsorción de colectores en menas de oro y carbón

### 2.3.3 Co-adsorción

El fenómeno de quimisorción se emplea para explicar la adsorción de los reactivos de flotación, sin embargo, los mecanismos que rigen los sistemas de adsorción principalmente en minerales sulfurados son mecanismos combinados físicos y químicos, definidos como mecanismos de co-adsorción.

La co-adsorción ocurre durante el cambio o incremento de los enlaces covalentes, las interacciones van der Waals y puente de hidrógeno de las cadenas hidrocarbonadas de los reactivos (fisorción) y la reacción entre la cabeza iónica del tensoactivo y la superficie mineral (quimisorción).

De esta forma las fuerzas finales incluidas en los mecanismos de co-adsorción se deben a la suma de diversas contribuciones, descritas en la siguiente ecuación, [26]

$$-\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{elec}^0 + \Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{hyd}^0 + \Delta G_H^0 + \Delta G_{H_2O}^0 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde  $\Delta G_{elec}^0$  es el término de la interacción electrostática y es igual a  $zF\Psi_\delta$  donde  $z$  es el estado de oxidación del adsorbato;  $F$  es la constante de Faraday y  $\Psi_\delta$  es el potencial en el plano  $\delta$  donde el grupo de las cabezas del tensoactivo se localizan;  $\Delta G_{chem}^0$  es el término químico debido al enlace covalente; y  $\Delta G_H^0$  es el término de los puentes de hidrógeno,  $\Delta G_{H_2O}^0$  es el término de la deshidratación del sorbato o los efectos de solvatación de la

cabeza polar del colector y el mineral a la energía libre de adsorción,  $\Delta G_{hyd}^0$  es la energía libre proveniente de las fracciones de hidrocarburo que son transferidas a la solución. Dicha energía se define como una función lineal de la energía otorgada por cada grupo  $-CH_2-$ , descrito como  $n\varphi$ , donde  $n$  es el número de grupos  $CH_2$  y  $\varphi$  es la energía libre aportada por cada término  $CH_2$ , equivalente a 2.5 kJ/mol [27]. Esta energía se asocia con la hidrofobicidad del sistema y formación de la hemimicela, descrita más adelante.

### 2.3.4 Isotermas de adsorción

#### 2.3.4.1 Modelos termodinámicos de las Isotermas para la adsorción física.

Una isoterma de adsorción es una función que representa la relación entre la cantidad adsorbida de adsorbato y su actividad en la interfase obtenida en un sistema con temperatura constante.

Existen distintas expresiones derivadas de diversas hipótesis.

(a) Si se considera que el gas adsorbido se comporta como un gas ideal, la adsorción se expresa como:

$$pV = nRT \quad \text{para estado gaseoso} \quad \text{(Ec. 2.3)}$$

$$\phi A^S = nRT \quad \text{para estado adsorbido} \quad \text{(Ec. 2.4)}$$

donde  $p$  representa la presión,  $V$  el volumen,  $\phi$  la presión superficial,  $A^S$  es el área superficial,  $n$  el número de moléculas,  $T$  la temperatura absoluta y  $R$  la constante de los gases. Esta isoterma se define como la Isoterma de adsorción de Henry.

(b) Si la dilución del tensoactivo aumenta, el sistema se rige por la ecuación de adsorción de Gibbs,

$$-d\gamma = RT\Gamma_S d \ln a_S \quad \text{(Ec. 2.5)}$$

(c) Si la especie adsorbida es una especie no iónica en una interfase líquido/gas, la función se expresa como:

$$\Gamma_S = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_S} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

(d) Cuando la especie se trata de un tensoactivo ionizado y es adsorbido en una interfase líquido/gas, la isoterma resultante se afecta por un parámetro  $m$ , resultando la expresión:

$$\Gamma_S = -\frac{1}{mRT} \frac{d\gamma}{d \ln a_S} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

#### 2.3.4.2 Modelos termodinámicos de las Isotermas para la adsorción química.

Al igual que la fisisorción, existen diversos modelos termodinámicos que explican la quimisorción. Existen cuatro tipos de adsorción teórica:

(a) El más sencillo fue establecido por Langmuir, quien propone un sistema en el cual existe una monocapa ideal.

En la isoterma de Langmuir se asume que el calor de adsorción  $q$  es constante en la zona de cobertura. Dicha fracción de superficie cubierta se expresa como:

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde la fracción de cobertura es  $\theta = V/V_m$ , donde  $V$  es el volumen de gas absorbido en la presión de equilibrio  $p$ , en la que se consume el volumen necesario para cubrir la superficie con una monocapa completa. La ecuación de Langmuir se escribe como:

$$V = V_m \frac{bp}{1+bp} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Donde

$$b = \frac{\tau}{K_0 e^{-q/kT} (2mkT)^{1/2}} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

y  $q$  es el calor de adsorción,  $\tau$  denota la fracción de colisiones inelásticas resultado de la adsorción y  $K_0$  es una constante.

(b) Si el sistema presenta una quimisorción móvil, la especie adsorbida se rige por la Isoterma de Adsorción de Frumkin:

$$bp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad \text{(Ec. 2.11)}$$

Donde  $a$  es un parámetro que considera las interacciones intermoleculares.

De dicha ecuación deriva la hipótesis de Temkin (1938) quién establece que el calor de adsorción cambia linealmente conforme se depositan nuevas capas en la superficie. Temkin considera un sistema multicapas.

$$q = q_0(1 - x\theta) \quad \text{(Ec. 2.12)}$$

Y donde  $b$  se describe como:

$$b = K_T \exp \left| \frac{-q_0(1-x\theta)}{RT} \right| \quad \text{(Ec. 2.13)}$$

Donde  $x$  es un factor de proporcionalidad.

(c) El tercer tipo de isoterma la define Freundlich, quién establece que el calor de adsorción no cambia linealmente, sino exponencialmente, derivando en la expresión del tipo:

$$q = q' \ln \theta \quad \text{(Ec. 2.14)}$$

Entonces

$$b = K_F \exp \left( \frac{-q' \ln \theta}{RT} \right) \quad \text{(Ec. 2.15)}$$

(d) El último tipo de isoterma definido por Prendali y Cases, establece una relación general de isotermas cuando la adsorción es localizada sin considerar la disociación de moléculas sobre una superficie homogénea:

$$kT \ln x = -k \ln W_a - \phi_a + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + A \quad \text{(Ec. 2.16)}$$

Donde  $x$  es la fracción molar del adsorbato en el seno de reacción,  $k \ln W_a$  es la suma de todas las contribuciones entrópicas excepto la entropía configuracional de la molécula en su estado adsorbido,  $\theta$  es la fracción de superficie cubierta,  $\phi_a$  es la energía diferencial de la desorción por molécula,  $k \ln \frac{\theta}{1-\theta}$  es la entropía configuraciones de la molécula adsorbida,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $A$  es una constante. Asumiendo que  $\phi_a$  es independiente de la superficie cubierta. La **Ec. 2.16** puede ser rearmada para obtener una isoterma semejante a la propuesta por Langmuir:

$$\theta = \frac{x}{x + \frac{1}{A_2} \exp\left(\frac{G_a}{kT}\right)} \quad (\text{Ec. 2.17})$$

donde  $A_2 = \exp(-A/kT)$ , y  $G_a$  es la energía libre de adsorción por molécula =  $(-\phi_a - kT \ln W_a)$ .

Finalmente Predali y Cases obtuvieron la siguiente relación para el equilibrio termodinámico entre la capa absorbida y una solución diluida de tensoactivo:

$$kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} = (\phi_a^o - \phi_o^o) - \frac{\omega}{2} (1 - 2\theta) + \Delta\mu \quad (\text{Ec. 2.18})$$

donde  $\Delta\mu = kT \ln x/x_0$  y es la medida de la saturación del colector en una solución acuosa. A partir de dicha relación se establece una curva de  $\theta$  contra  $\Delta\mu$  de donde definimos dos casos, (a) cuando la cadena alquílica es menor a 10 carbonos,  $\omega < 4$  kT la pendiente de la isoterma adquiere un valor finito cuando  $\theta = 0.5$  y (b) cuando la cadena alquílica es mayor a 10 carbonos (p.ej., tensoactivos  $C_{12}$ ),  $\omega > 4$  kT la pendiente de isoterma toma un valor infinito cuando  $\theta = 0.5$ . Lo cual implica que los colectores de cadena larga se absorben en mayor proporción que los de cadena corta, al ofrecer una superficie de cobertura mayor.

En general, las isotermas, principalmente las de Langmuir, son ampliamente usadas en sistemas de flotación para estimar la energía libre de adsorción de colectores. [28]

Observamos además que para cada sistema tensoactivo-sólido, los términos o fenómenos que contribuyen a la adsorción dependen del tipo de tensoactivo (cabeza solidofílica, o afín por un sólido en específico), de la concentración del mismo, la temperatura, las propiedades físicas y electrónicas del sólido e incluso del espumante, por lo que la generalización de un sistema queda completamente descartada y es necesario incluir mecanismos particulares de adsorción.

## Mecanismos particulares de adsorción de colectores sobre minerales sulfurados (MS)

Los mecanismos de adsorción de colectores sobre superficies minerales es un fenómeno complejo, incluso las aproximaciones científicas no han cubierto todos los aspectos que lo resuelvan.

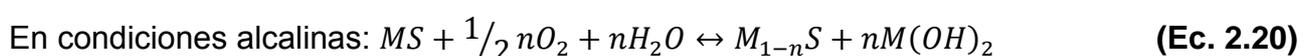
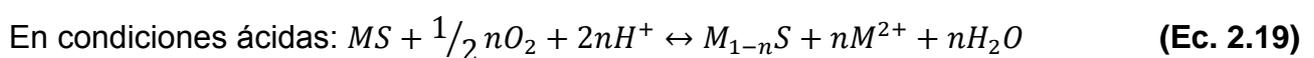
Existen diversos mecanismos involucrados en la adsorción de colectores sobre superficies minerales que incluyen la co-adsorción y otros mecanismos como los oxidoreductores en la interfase mineral-colector y la formación de complejos entre el mineral y los reactivos presentes en solución.

### 2.4.1 Mecanismos redox y ácido-base

Está bien establecido que la flotación de una partícula mineral depende de la proporción de las especies hidrófilas e hidrófobas que cubren la superficie, incrementando el porcentaje de recuperación conforme las especies hidrófobas aumentan.

Adicionalmente una superficie de MS reacciona de inmediato cuando entra en contacto con agua y oxígeno, lo que permite que los colectores tiólicos utilizados en flotación de minerales sulfurados aprovechen ésta reacción de oxidación inicial intercambiando electrones con la partícula mineral, lo que se traduce en un aumento de las especies hidrófobas necesarias para optimar el proceso.

El mecanismo aceptado para éste estadio inicial de oxidación de minerales sulfurados involucra la migración de metal de las capas más externas del sólido, seguido de una disolución mineral en medios ácidos (**Ec. 2.19**) y la formación de una capa del hidróxido metálico en soluciones alcalinas que recubre la superficie mineral (**Ec. 2.20**).<sup>[29]</sup>



De ésta forma, la teoría electroquímica plantea los escenarios que proveerán a la superficie mineral de sitios electrónicos disponibles para la adsorción de los colectores al favorecer un intercambio electrónico y establecer mecanismos adicionales para mantener la electroneutralidad como la transferencia del exceso de electrones de la reacción a una región rica en oxígeno del sistema, donde los electrones son consumidos para evitar la generación de carga en la partícula y reducir el oxígeno formando iones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Lo que introduce nuevas variables a los mecanismos de adsorción de colectores como:

- El pH de la solución.
- El potencial de pulpa ( $E_h$ ).
- La cantidad de oxígeno presente.

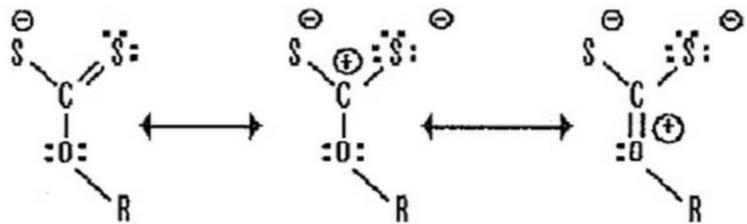
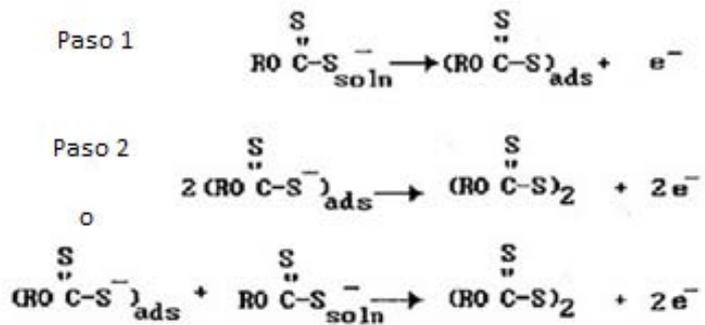
Convirtiendo al proceso de flotación de MS en un sistema de equilibrios simultáneos.

## El enlace entre el colector tióico y MS <sup>[30]</sup>

G. Winter propuso en 1975 que un enlace entre un colector tióico y el azufre de un MS es más estable que si ocurriera en la región metálica del MS.

La quimisorción entre el colector y el mineral es del tipo sulfuro-sulfuro, un enlace híbrido covalente-iónico resultado de la disponibilidad electrónica del doble enlace del átomo de sulfuro en el grupo tio. **Fig 2.7a y 2.7b.**

### TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA A UNA SUPERFICIE MINERAL



**Fig 2.7a y 2.7b.** Disponibilidad electrónica del grupo tio y estructura de resonancia del grupo tio en un colector xántico. El átomo de azufre con enlace sencillo proporciona el par electrónico encargado de la formación de un enlace iónico.

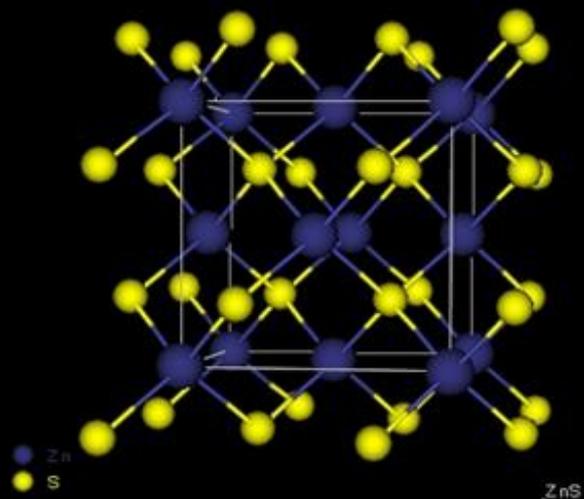


Otra propuesta del tipo de enlace la estableció Linus Pauling quien concluye que los electrones aportados por un colector son donados hacia el sulfuro del MS y no al metal. Pauling basa su teoría al calcular diversas distancias de enlace M-S, p. e.j para el caso de la calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , donde determinó una distancia de enlace Cu-S de 0.7 Å, equivalente a un valor menor al radio atómico nominal para un enlace Cu-Cu de 1.23 Å, lo que sugiere que los enlaces M-S presentan un escaso aporte iónico y que por lo tanto las cargas eléctricas del metal M se encontrarán cercanas a valores a -1. Pauling infiere de ésta forma que para cristales de sulfuros de metales de transición, los metales se encontrarán negativamente cargados y el átomo de azufre siempre se encontrará positivo y jugará como un aceptor de electrones.

Algunas cargas específicas calculadas para otros minerales son Zn -0.67 y S +0.67 para el caso de la esfalerita Fig. 2.8 y wurzita ( $\text{ZnS}$ ) y para galena ( $\text{PbS}$ ) +0.43 para S y -0.43 para Pb.

Así, la manera en que los colectores se adsorben sobre una superficie mineral depende principalmente de la topología micro semiconductor de la superficie, tipo p y tipo n.  
[a]

[a] Los semiconductores tipo *n* son aquellos que conducen los electrones a través de la banda de conducción convirtiéndolos en donadores de electrones y los tipo *p* son aquellos que conducen a través de movimiento de los huecos en la banda de valencia convirtiéndolos en aceptores de electrones. Una adsorción ideal de moléculas colectoras ocurre cuando la superficie mineral tienen regiones *n* y *p* distribuidas a lo largo de la superficie. Por su parte las regiones tipo *p* funcionarán como sitios de anclaje para los colectores y las tipo *n* para realizar la transferencia de electrones hacia el oxígeno disuelto en la pulpa y mantener la electroneutralidad de la partícula.



**Fig. 2.8.** Estructura cristalina de ZnS, Esfalerita [31]

## 2.4.2 Química de coloides y adsorción. La teoría de la hemimicela

Existen pocos sistemas mineral-colector en los que la adsorción se rige completamente por la contribución electrostática y donde la energía libre de adsorción depende de la energía de adsorción de los iones y la superficie cargada del mineral.

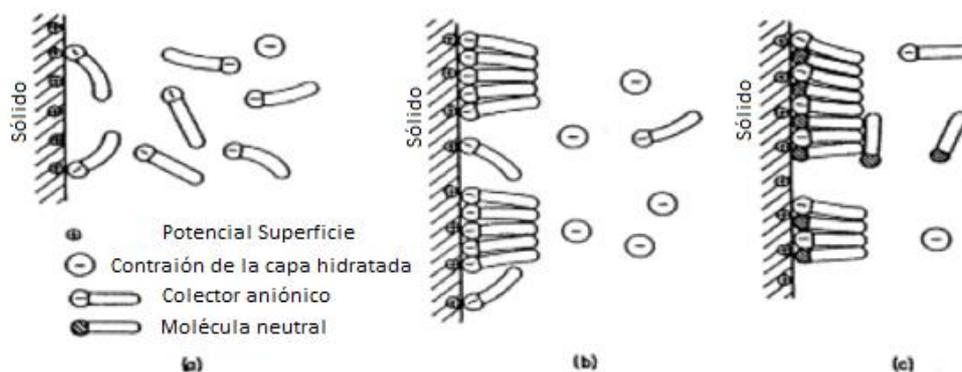
En muchos casos las contribuciones no electrostáticas son dominantes

La contribución primaria de un sistema mineral-colector se debe a la energía libre de formación de enlaces covalentes y en segundo lugar a la asociación de la cadena alquílica del colector adsorbido en la superficie. [32]

A bajas concentraciones, el colector se adsorbe como iones individuales en el plano de Stern en la doble capa eléctrica y a mayores concentraciones las moléculas de colector se asocian para formar un agregado bidimensional definido como hemimicela. [33]

### 2.4.2.1 Hemimicela

Es un agregado de moléculas tensoactivas dispersas en un líquido, que interactúan con la superficie mineral como un precipitado, **Fig. 2.9**.

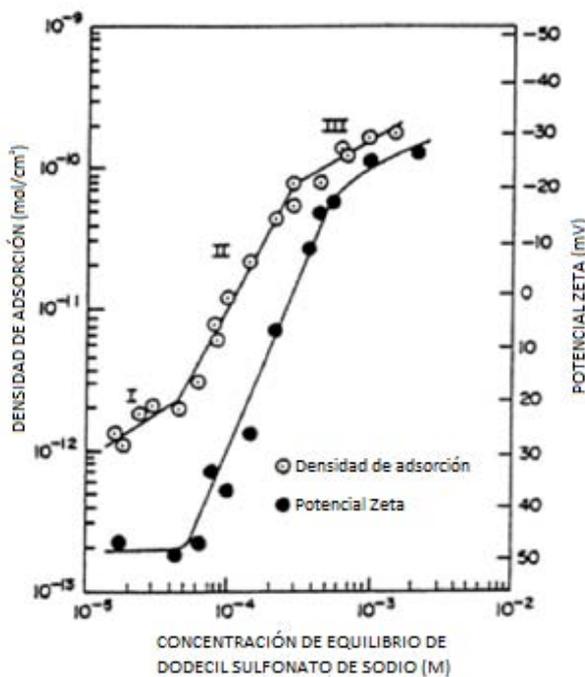


**Fig. 2.9.** Representación esquemática de la formación de la hemimicela. (a) Interfase sólido-líquido, (b) Formación de hemimicelas (c) Coadsorción de iones de colector y moléculas neutras formando multicapas. [34]

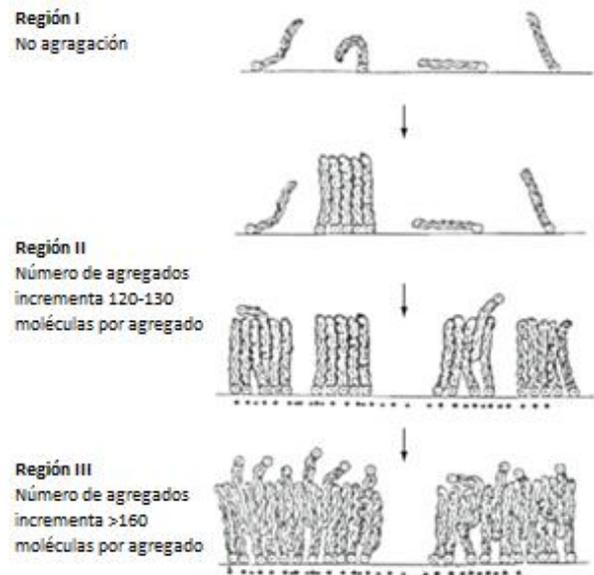
Al igual que una micela, la hemimicela requiere de una concentración crítica o mínima de tensoactivo para su formación, definida como Concentración de Hemimicela (HC) o

Concentración Hemimicelar Crítica (CHMC) y depende del número de CH<sub>2</sub> o grupos aromáticos y su arreglo espacial (lineal o ramificado) en la cadena hidrocarbonada. Existen otros factores como el pH, la temperatura y la fuerza iónica para obtener la CHMC.

La **Fig. 2.10** representa la formación de agregados bidimensionales de un tensoactivo aniónico de cadena larga (docecil sulfonato de sodio) en una superficie de alúmina y la **Fig. 2.11** esquematiza la formación de los agregados, donde dependiendo de la concentración y el largo de la cadena alquílica la adsorción adquiere distintos escenarios.



**Fig. 2.10.** Densidad de adsorción y potencial zeta de la alúmina en función de la concentración de dodecil sulfonato a pH=7.2 [35]



**Fig. 2.11.** Representación esquemática la formación de agregados bidimensionales de un tensoactivo aniónico de cadena larga (docecil sulfonato) en una superficie de alúmina a diferentes concentraciones. [36]

En el primer escenario, Región I, existe una concentración baja de tensoactivo equivalente a  $5 \times 10^{-5}$  M, lo que promueve la formación de una interfase sólido/líquido gobernada por una atracción electrostática. En las regiones II y III observamos que al aumentar la concentración del tensoactivo, la densidad de adsorción crece, debido a la interacción del tipo Van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas del ion sulfonato.

Así, la teoría de formación de hemimicela propone que con la formación de éste agregado bidimensional se confiere hidrofobicidad a la partícula mineral, se ofrece resistencia mecánica a la capa hidrófoba ante los efectos dinámicos del sistema de flotación (inmovilización de hemimicela) y correlaciona la adsorción del colector con el largo de la cadena alquílica en la interfase sólido-líquido y la concentración del colector con el porcentaje de recuperación mineral.

### **2.4.3 Formación del complejo mineral-colector-burbuja**

Estudios sugieren que las especies colectoras no sólo se adsorben en la interfase sólido-líquido, sino que también lo hacen en la interfase líquido-gas.

La tensión superficial, la tensión de adhesión y la adsorción muestra que la cantidad de colector transferida en la interfase sólido-gas es mucho mayor que la transferida si el colector únicamente se adsorbiera en la interfase sólido-líquido, lo que introduce una nueva teoría, definida como teoría de interpenetración, donde se forma un complejo colector-espumante, que promueve la creación de la interfase burbuja-mineral.

Dicho mecanismo propone la formación de complejos intermoleculares que correlacionan la interacción entre el largo de cadena y la concentración del colector con el espumante afectando el porcentaje de recuperación mineral.

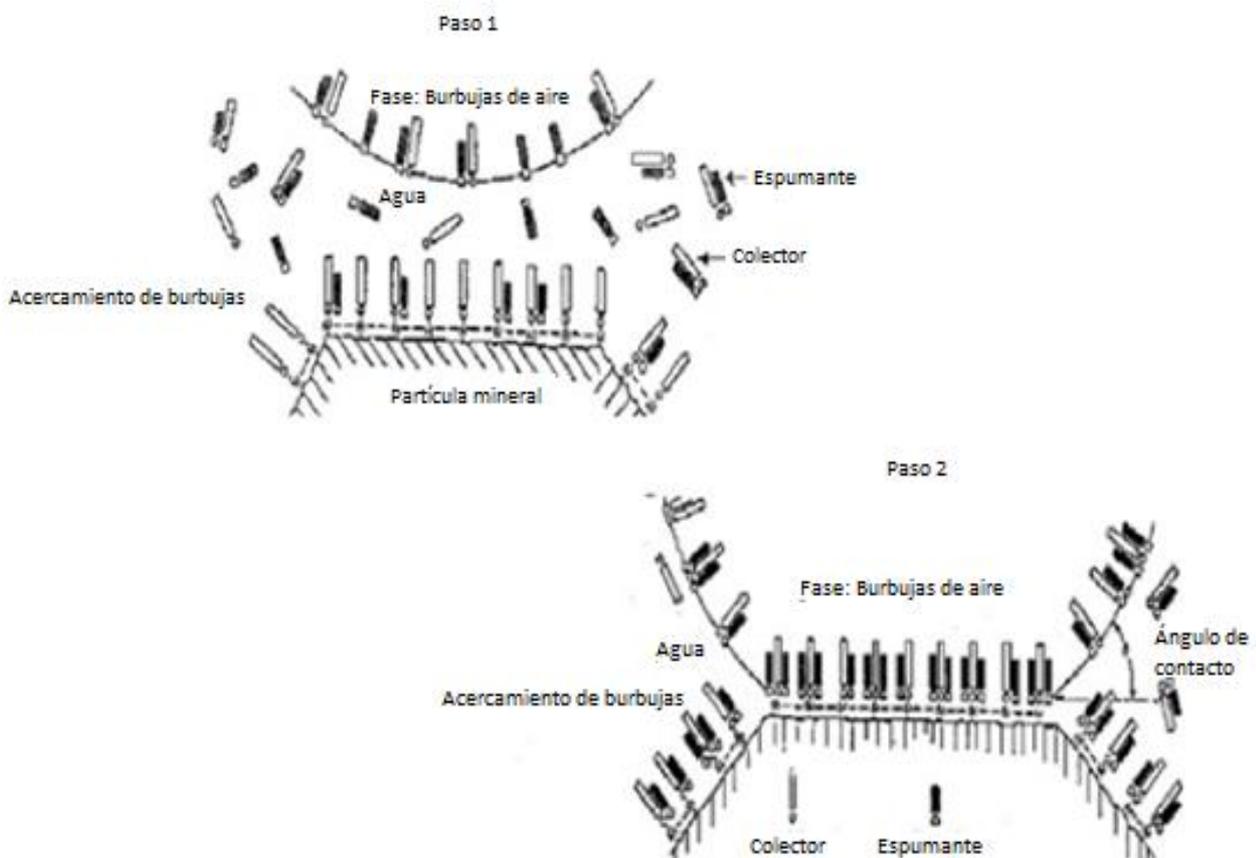
Se establece que el factor determinante en la flotación es la cinética de formación del complejo burbuja-sólido, el contacto con la burbuja y la adhesión.

Las fuerzas que mantienen a un colector en la superficie de un mineral sulfurado se deben al enlace provocado por la transferencia de pares de electrones libres y las

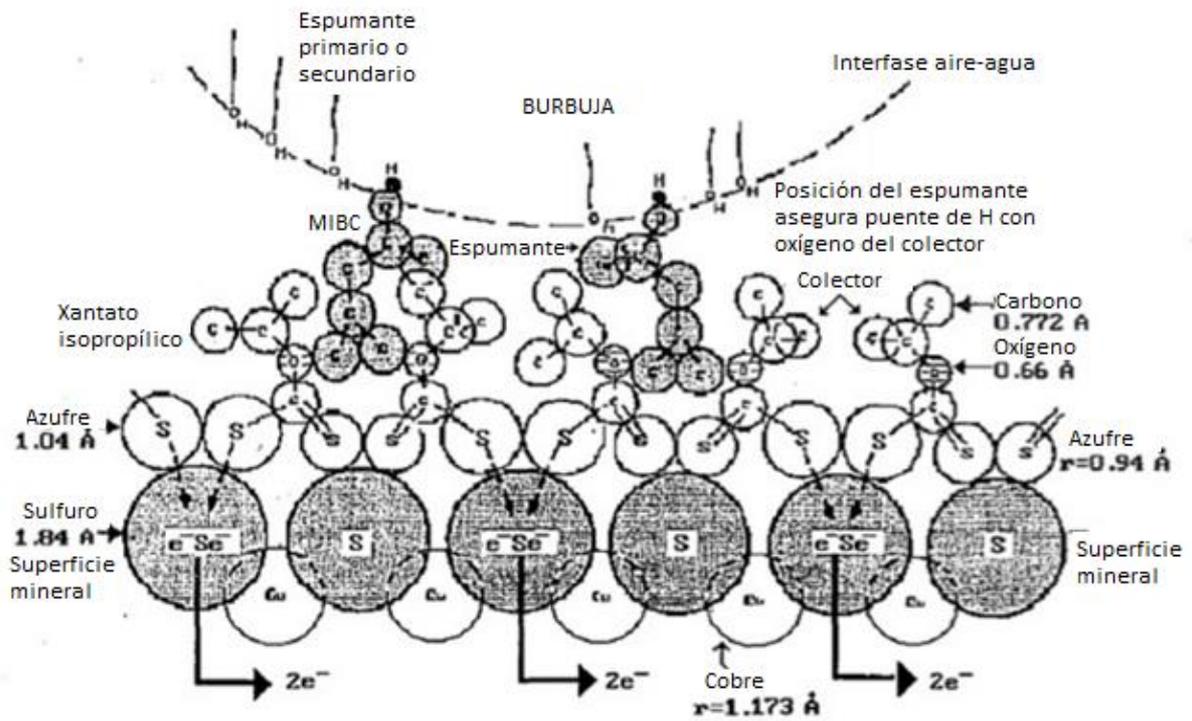
fuerzas de Van der Waals involucradas, de manera que, la región hidrocarbonada de la hemimicela adquiere un comportamiento hidrófobo, haciendo que éste grupo se adhiera a la burbuja a través de fuerzas superficiales.

El mecanismo de adhesión se logra en distintos escenarios; (1) las cadenas alquílicas de los colectores quedan expuestas y se unen a la burbuja, permitiendo la adhesión de la misma; (2) se forma un enlace entre el colector y el espumante creando un complejo en regiones eléctricamente discontinuas de la partícula mineral; (3) a la par en la superficie de la burbuja se forma un enlace entre el colector y el espumante, que acelera el transporte de los reactivos hasta la superficie mineral, generando la formación bilateral de puntos de anclaje y optimando la cinética de formación del complejo burbuja-mineral.

En la **Fig. 2.12** Crozier y Klimpel (1988) en [37] representa un complejo Xantato-Metil Isobutil Carbinol (MIBC) adsorbido en la interfase gas-sólido de un mineral sulfurado y la **Fig 2.13** representa el complejo de interacción colector-espumante.



**Fig. 2.12.** Teoría de la interpenetración.



**Fig. 2.13.** Complejo de interacción colector-espumante. Orientación molecular del espumante con el colector y adherencia; mineral-burbuja. [37]



## CAPÍTULO III

# SELECCIÓN DE COLECTORES





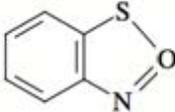
Xantato octil de potasio, FQ, UNAM

### 3.1 Colectores para minerales sulfurados

Se ha definido que existen una gran cantidad de tipos de colectores comerciales y la selección de cada uno de ellos depende de las propiedades superficiales y químicas del mineral que vaya a ser tratado, por lo que no todos los tensoactivos pueden actuar como colectores para un determinado sólido.

Para el caso de los minerales sulfurados, se usan principalmente colectores aniónicos derivados de sulfhidrilo, los cuales incluyen xantatos, ditiocarbamatos, mercaptanos, ditiofosfatos y sus correspondientes derivados. **Tabla 3.1.**

**Tabla 3.1.** Clasificación de los principales colectores tiólicos empleados en flotación de MS. [38]

Nombre	Familia	Monotio	Ditio	Tritio
Mercaptanos	R-OH(alcohol)	R-SH		
Ácido tiocarboxílico	$R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown SH \end{matrix}$	$R-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown SH \end{matrix}$	
Ácido tiocarbámico	$R-O-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$	$R-O-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown SH \end{matrix}$	$R-O-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown SH \end{matrix}$	$R-S-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown SH \end{matrix}$
Ácido tiocarbámico	$\begin{matrix} H \\   \\ H-N-C-OH \\    \\ O \end{matrix}$	$\begin{matrix} R \\   \\ H-N-C-SH \\    \\ O \end{matrix}$	$\begin{matrix} R \\   \\ H-N-C-SH \\    \\ S \end{matrix}$	
o		$\begin{matrix} R \\   \\ R_1-N-C-SH \\    \\ O \end{matrix}$	$\begin{matrix} R \\   \\ R_1-N-C-SH \\    \\ S \end{matrix}$	
Tiourea	$\begin{matrix} H_2N \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ H_2N \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_2N \\ \diagdown \\ C=S \\ \diagup \\ H_2N \end{matrix}$		
Ácido fosfórico	$\begin{matrix} HO \\   \\ P=O \\   \\ HO \end{matrix}$		$\begin{matrix} R_1O \\   \\ P=S \\   \\ R_2O \end{matrix}$	
Mercapto-benzotiazol				
Sulfuros orgánicos	$R^1-S-R^2$			

A pesar de que todos los colectores derivados de azufre tienen propiedades químicas análogas como su mecanismo de óxido-reducción y donación de electrones, Finkelstein y Poling (1977) en [39] sugirieron que no todos los compuestos organosulfurados pueden emplearse como tal, ya que, realizando diversas pruebas con ditiofosfatos (DTP) y xantatos, notaron que p.ej, los DTP son colectores débiles en comparación a los xantatos, al ser menos oxidables y establecieron que el intercambio iónico de la especie colectora y su efectividad mejora conforme su potencial de reducción o potencial reversible disminuye

**Tabla 3.2.**

**Tabla 3.2.** Potencial de reducción para parejas ditiolato/tiol. [39]

Homólogo	Xantato	DTP	Homólogo	Xantato	DTP
Metil	-0.004	0.316	Butil	-0.127	0.158
Etil	-0.060	0.255	Isobutil	-0.127	0.050
Propil	-0.091	0.187	Amil	-0.159	0.086
Isopropil	-0.096	0.196	Hexil	-0.180	-0.015

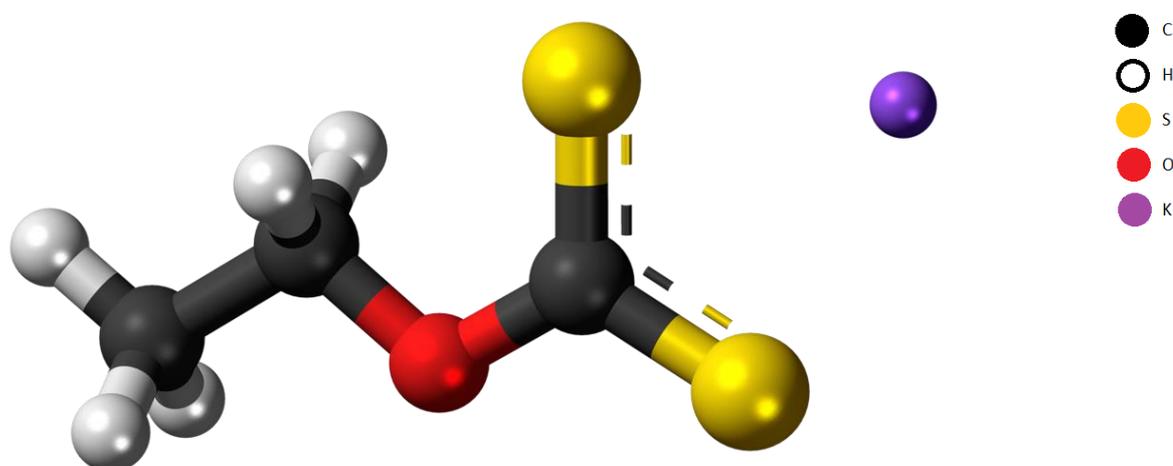
Así, ésta y otras propiedades como el ángulo de contacto, los mecanismos de fisi y quimisorción sobre la superficie mineral, las propiedades de superficie, la estabilidad en solución acuosa, entre otras, deben ser definidas para realizar la mejor selección o diseño de un colector para un sistema de flotación determinado. En general un colector debe:

- (a) Favorecer el intercambio electrónico para promover la quimisorción entre la molécula colectora y la superficie mineral a tratar.
- (b) Fomentar la inmovilización de hemimicela; debe presentar fuerzas de Van der Waals lo suficientemente grandes para formar una hemimicela rígida que soporte los efectos mecánicos y dinámicos del sistema de flotación
- (c) Promover la formación de una hemimicela completamente hidrófoba que permita la adherencia mineral-burbuja.
- (d) Formar complejos colector-espumante-burbuja para favorecer el transporte de reactivo a la interfase mineral.
- (e) Tener estabilidad química con las especies modificadoras y espumantes presentes en el sistema de flotación.
- (f) Ser muy soluble en agua o generar contacto con la superficie mineral a flotar.

Para el caso de los sistemas colector tiólico-MS, los alquil xantatos de sodio y potasio cubren con las características elementales convirtiéndolos en los colectores más usados en la industria de beneficio de minerales sulfurados.

### 3.2.1 Descripción

Los O-ésteres de ácido ditiocarbónico o xantatos,  $\text{ROC}(=\text{S})\text{SH}$ , **Fig. 3.1**, son compuestos relativamente estables, de color amarillo y olor desagradable, solubles en agua y disolventes orgánicos polares, como alcoholes, cetonas de bajo peso molecular, piridina y acetonitrilo.



**Fig. 3.1.** Xantato etílico de potasio [40]

Son algunos de los colectores más utilizados en la recuperación de minerales sulfurados.

Comercialmente están disponibles como soluciones, polvos o pellets grado técnico con una pureza entre 60%-90% y se consideran reactivos relativamente económicos [41]. Estos compuestos se descomponen fácilmente en presencia de humedad y en contacto con la atmósfera, por lo que es complicado establecer un control de calidad adecuado en la síntesis [42].

Estos compuestos tienen diversos usos, destacando la industria de la celulosa y la polimerización, como fungicidas, acaricidas, insecticidas, antioxidantes, en la industria del hule y en farmacia como antibióticos, analgésicos, antipiréticos y como materia prima para

ligantes fluorinados utilizados en química de coordinación con aplicaciones farmacéuticas.<sup>[43]</sup>

### 3.2.2 Síntesis

La reacción general de síntesis se describe como, (1) la formación del alcóxido, haciendo reaccionar un alcohol con sosa o potasa, (2) la reacción del alcóxido con disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) para la formación del xantato, y (3) Secado. <sup>[44], [45], [46]</sup>

Existen varios procedimientos para efectuar la reacción. Guy Harris, propuso la manufactura de xantatos utilizando un exceso de 400% de alcohol en el sistema de reacción, una cantidad equimolar de  $CS_2$  y 50% de KOH añadido lentamente a una temperatura  $T < 60^\circ C$  por alrededor de media hora. El producto es secado al vacío y el agua es removida del alcohol sobrante por destilación. El xantato obtenido presenta una pureza cercana al 95-98%, pero existe una pérdida de xantato de 0.25%/h durante el paso de secado, mismo que se puede extender entre 40 y 88 horas. <sup>[47]</sup>

Existe otro proceso en el que se emplea NaOH y KOH sólidos y un disolvente orgánico inerte polar como éter y algunos no polares como benceno, tolueno y xileno, que reducen el efecto del agua en la reacción de formación del alcóxido. En éste proceso se carga solvente reciclado con un exceso moderado de alcohol entre 10 y 40% y se adiciona controladamente el álcali. La temperatura máxima de reacción es de  $60^\circ C$  y el disolvente debe mantenerse a reflujo. Tras la formación del alcóxido, se adiciona lentamente  $CS_2$  con un exceso entre 2 y 5%, para evitar que la temperatura supere los  $50^\circ C$ . El producto final es filtrado al vacío y el disolvente sobrante es secado y reinsertado en el reactor. <sup>[48]</sup>

En ambos procesos, la presencia de agua y las elevadas temperaturas de reacción favorecen la hidrólisis, reacciones incompletas y secundarias y la descomposición del producto, por lo que nuestro proceso optimiza dichos parámetros para reducir la energía de secado y temperatura requerida, mejorando la calidad del producto y la eficiencia de la síntesis. <sup>[49]</sup>



**CAPÍTULO IV**  
**EXPERIMENTAL**

## METODOLOGÍA

### Síntesis orgánica de xantato $C_3$ , $C_8$ y $C_{10}$ de potasio

Síntesis y purificación de cada uno de los xantatos propuestos  $C_3$ ,  $C_8$  y  $C_{10}$

Determinación de las propiedades físicas y químicas de los productos. Espectroscopia IR

### Preparación mecánica de minerales

Caracterización de ZnS, Charcas, S.L.P.

Trituración y molienda del mineral hasta malla -200 / +325

### Concentración

Preparación de soluciones; colector, NaOH y HCl para control de pH

Deslamado mineral y acondicionamiento de la pulpa

Flotación en Tubo Hallimond Modificado

Secado y pesada del producto de flotación

Determinación del porcentaje de flotación

Se obtuvieron a nivel laboratorio xantatos de potasio de cadena alquílica inferior y superior C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub> bajo la siguiente reacción general, **(1)** la formación del alcóxido, haciendo reaccionar un alcohol con sosa o potasa, **(2)** la reacción del alcóxido con disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) para la formación del xantato, y **(3)** Secado. Se han realizado modificaciones al proceso tradicional de preparación.

Cada caso particular se describe a continuación:

#### 4.1.1 Isopropil xantato de potasio (C<sub>3</sub>, KIPX)

Hidróxido de potasio (9.32g, 0.166 mol) e isopropanol (30 cm<sup>3</sup>) son agitados en un matraz de dos bocas de 250 mL durante 30 minutos; T=60°C a reflujo hasta obtener un precipitado ocre. Se deja enfriar la mezcla hasta 30°C y se adiciona Disulfuro de carbono (12.71 g, 0.166 mol), T=45°C a reflujo con agitación moderada hasta la obtención de un precipitado amarillo/naranja. Se lava la mezcla resultante con isopropanol y se seca al vacío durante 1 hora aproximadamente hasta obtener un sólido color crema.

#### 4.1.2 Octil xantato de potasio (C<sub>8</sub>, KOX)

Hidróxido de potasio (4.37g, 0.077 mol) y octanol (30cm<sup>3</sup>) son agitados en un matraz de dos bocas de 250 mL durante 30 minutos; T=120°C a reflujo. Se deja enfriar la mezcla hasta 30°C y se adiciona Disulfuro de carbono (5.88 g, 0.077mol), T=45°C a reflujo con agitación moderada hasta obtener un precipitado amarillo/naranja. Se lava la mezcla resultante con una mezcla isopropanol:octanol (3:1) y se seca al vacío durante 2 horas aproximadamente hasta obtener el sólido.

### 4.1.3 Decil xantato de potasio (C<sub>10</sub>, KDX)

Hidróxido de potasio (3.90g, 0.069 mol) y decanol (30 cm<sup>3</sup>) son agitados en un matraz de dos bocas de 250 mL durante 30 minutos; T=140°C a reflujo. Se deja enfriar la mezcla hasta 35°C y se adiciona Disulfuro de carbono (5.30g, 0.069mol), T=45°C a reflujo con agitación moderada hasta la obtención del sólido. Se lava la mezcla resultante con isopropanol:decanol (4:1) y se seca al vacío durante 2 horas aproximadamente hasta obtener un sólido claro.

Cada xantato sintetizado se purifica, seca y caracteriza por sus propiedades físicas como solubilidad, punto de fusión y a través del método de Espectroscopia de infrarrojo, IR.



Esfalerita, ZnS, Charcas, S.L.P.

## 4.2

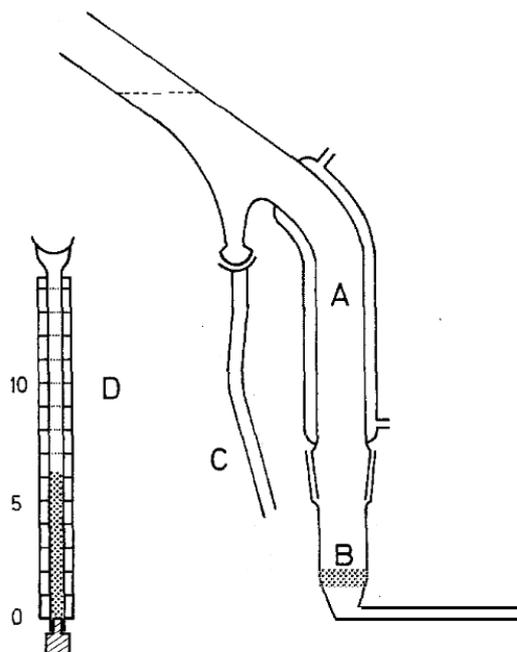
### Efecto colector

La flotación de minerales se encuentra en función de parámetros fundamentales como el tiempo de acondicionamiento, el pH, el  $E_h$ , los gases disueltos en la pulpa y los diversos iones en solución presentes en el sistema, lo que diversifica las técnicas para el estudio de los parámetros de flotación y la adsorción de reactivos sobre superficies minerales. **[ANEXO A p.68]**

Para el presente estudio de adsorción de colectores y validación del poder de los colectores sintetizados, se hace uso de la obtención del porcentaje de flotación **[ANEXO B p.70]** en Tubo Hallimond modificado con los tres colectores  $C_3$ ,  $C_8$  y  $C_{10}$  a diferentes condiciones de pH, concentración de colector y activante para un sistema de esfalerita pura, ZnS, proveniente de Industrial Minera México, Unidad Charcas, SLP.

#### 4.2.1 Flotación en Tubo Hallimond modificado

Se determina el efecto de los colectores sintetizados, su concentración y el intervalo de pH de acción sobre el porcentaje de flotación de diversas muestras de ZnS puro (96% ZnS, 4% CuFeS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>), haciendo uso de la técnica de flotación en Tubo Hallimond modificado, **Fig 4.1**.



**Figura 4.1.** Tubo Hallimond modificado. (A, B) Tubo Hallimond (B) Vidrio poroso para generar burbujas (C) Colector fraccionado (D) Tubo calibrado para inyección de aire. <sup>[50]</sup>

El proceso de acondicionamiento se describe a continuación;

- (1) 1 g de mineral de ZnS puro malla -200/+325 es deslamado con agua desionizada y colocado en 45 mL de agua desionizada.
- (2) El pH se ajusta a un valor determinado con una solución de NaOH o HCl y se acondiciona durante 3 minutos.
- (3) La solución de activante es añadida al mineral y la pulpa acondicionada durante 5 minutos y posteriormente se adiciona la solución de xantato a la pulpa y es acondicionada durante 5 minutos más.
- (4) El pH es medido (pH de flotación).
- (5) La pulpa es transferida a la celda Hallimond y flotada a un flujo promedio de aire de 0.5 Lpm. Espumante: MIBC; Metil Isobutil Carbinol

(6) El producto se pesa y se determina la diferencia másica (masa inicial-masa flotada) para obtener el porcentaje de flotación correspondiente.

Las condiciones de pulpa, pH y la concentración de reactivos que recibió cada una de las muestras se indica en las tablas 4.1a, 4.1b y 4.1c respectivamente.

**Tabla 4.1a.** Acondicionamiento de muestras para el trazo de la curva Porcentaje de flotación vs. Concentración de KIPX a pH constante.

No. prueba	pH	Activante (g/T)	Espumante (g/T)	Concentración colector KIPX	
	NaOH	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	MIBC	g/T	M (mol/L)
1	10.0	230	20	5	5.8x10 <sup>-7</sup>
2	10.0	230	20	15	1.7x10 <sup>-6</sup>
3	10.0	230	20	30	3.5x10 <sup>-6</sup>
4	10.0	230	20	60	7.01x10 <sup>-6</sup>
5	10.0	230	20	120	1.4x10 <sup>-5</sup>

**Tabla 4.1b.** Acondicionamiento de muestras para el trazo de la Superficie de Respuesta Porcentaje de flotación vs. pH vs. Concentración de KOX.

No. prueba	pH	Activante (g/T)	Espumante (g/T)	Concentración colector, KOX	
	HCl - NaOH	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	MIBC	g/T	M (mol/L)
1-5	2.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	3.5x10 <sup>-7</sup> , 1.28x10 <sup>-6</sup> , 2.56x10 <sup>-6</sup> , 5.13x10 <sup>-6</sup> , 1.03x10 <sup>-5</sup>
6-10	4.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	3.5x10 <sup>-7</sup> , 1.28x10 <sup>-6</sup> , 2.56x10 <sup>-6</sup> , 5.13x10 <sup>-6</sup> , 1.03x10 <sup>-5</sup>
11-15	7.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	3.5x10 <sup>-7</sup> , 1.28x10 <sup>-6</sup> , 2.56x10 <sup>-6</sup> , 5.13x10 <sup>-6</sup> , 1.03x10 <sup>-5</sup>
16-20	10.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	3.5x10 <sup>-7</sup> , 1.28x10 <sup>-6</sup> , 2.56x10 <sup>-6</sup> , 5.13x10 <sup>-6</sup> , 1.03x10 <sup>-5</sup>
21-25	12.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	3.5x10 <sup>-7</sup> , 1.28x10 <sup>-6</sup> , 2.56x10 <sup>-6</sup> , 5.13x10 <sup>-6</sup> , 1.03x10 <sup>-5</sup>

**Tabla 4.1c.** Acondicionamiento de muestras para el trazo de la Superficie de Respuesta Porcentaje de flotación vs. pH vs. Concentración de KDX.

No. prueba	pH	Activante (g/T)	Espumante (g/T)	Concentración colector, KDX	
	HCl - NaOH	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	MIBC	g/T	M (mol/L)
1-5	2.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	$3.85 \times 10^{-7}$ , $1.16 \times 10^{-6}$ , $2.31 \times 10^{-6}$ , $4.63 \times 10^{-6}$ , $9.26 \times 10^{-6}$
6-10	4.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	$3.85 \times 10^{-7}$ , $1.16 \times 10^{-6}$ , $2.31 \times 10^{-6}$ , $4.63 \times 10^{-6}$ , $9.26 \times 10^{-6}$
11-15	7.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	$3.85 \times 10^{-7}$ , $1.16 \times 10^{-6}$ , $2.31 \times 10^{-6}$ , $4.63 \times 10^{-6}$ , $9.26 \times 10^{-6}$
16-20	10.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	$3.85 \times 10^{-7}$ , $1.16 \times 10^{-6}$ , $2.31 \times 10^{-6}$ , $4.63 \times 10^{-6}$ , $9.26 \times 10^{-6}$
21-25	12.0	230	20	5, 15, 30, 60, 120	$3.85 \times 10^{-7}$ , $1.16 \times 10^{-6}$ , $2.31 \times 10^{-6}$ , $4.63 \times 10^{-6}$ , $9.26 \times 10^{-6}$

Los datos recopilados de cada una de las flotaciones se introducen en el programa de modelado matemático Sigma-Plot V.12 de SysTat Software Inc. para el trazo de las superficies de respuesta y curvas correspondientes.



## CAPÍTULO V

## RESULTADOS



### 5.1.1 Propiedades físicas y químicas, rendimiento y solubilidad.

Se obtienen los xantatos  $C_3$ ,  $C_8$  y  $C_{10}$  con elevada pureza y buen rendimiento. Precipitado cristalino amarillo pálido, fino con aroma azufrado, **Fig. 5.1**



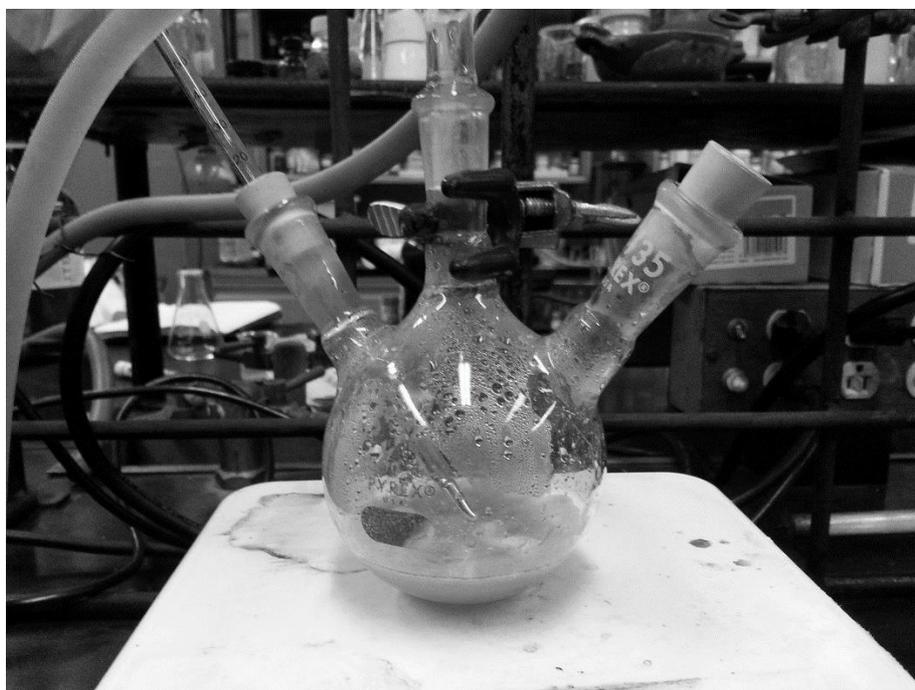
**Fig. 5.1a.** Xantato isopropil de potasio.  $C_3$ . (KIPX)



**Fig. 5.1b.** Xantato octil de potasio.  $C_8$ . (KOX)



**Fig. 5.1c.** Xantato decil de potasio.  $C_{10}$ . (KDX)



**Fig. 5.1d.** Síntesis de xantato a nivel laboratorio

Los rendimientos de reacción son obtenidos por diferencia másica y los respectivos puntos de fusión de cada molécula se obtienen mediante la técnica Fisher-Johns. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1. Por su parte la Tabla 5.2 muestra la solubilidad de los xantatos sintetizados en diversos solventes orgánicos.

**Tabla 5.1** Rendimiento y punto de fusión de los productos obtenidos.

Producto	Peso molecular	Masa obtenida	Rendimiento de reacción	Punto de fusión*
KIPX	174.19 g/mol	21.7000 g	71.15%	T>300°C
KOX	244.32 g/mol	14.0182 g	74.17%	T>300°C
KDX	272.37 g/mol	15.1539 g	79.79%	T>300°C

\*Determinado con Aparato de Fisher-Johns. No se puede determinar el punto de fusión exacto debido a la resolución máxima del equipo. Existe probablemente sólo punto de descomposición.

**Tabla 5.2.** Solubilidad de los productos obtenidos.

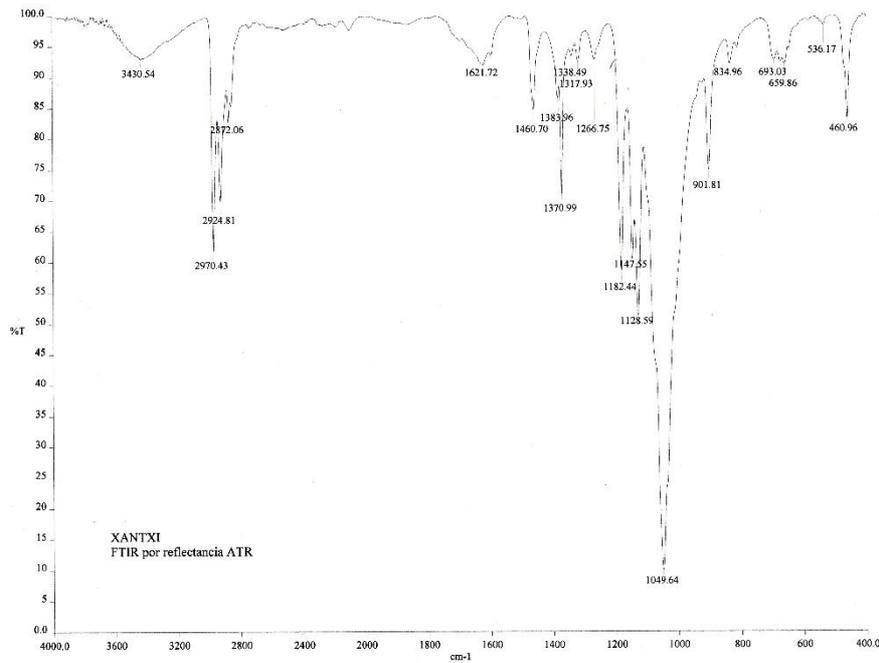
Producto	Acetona	AcOEt*	Hexano	Metanol	Etanol	Isopropanol	Agua (g/L)
KIPX	OK	OK	x	OK	OK	x	S> 10
KOX	OK	OK	x	OK	OK	x	S~10
KDX	OK	x	x	OK	OK	x	S~2

\*AcOEt; Acetato de etilo

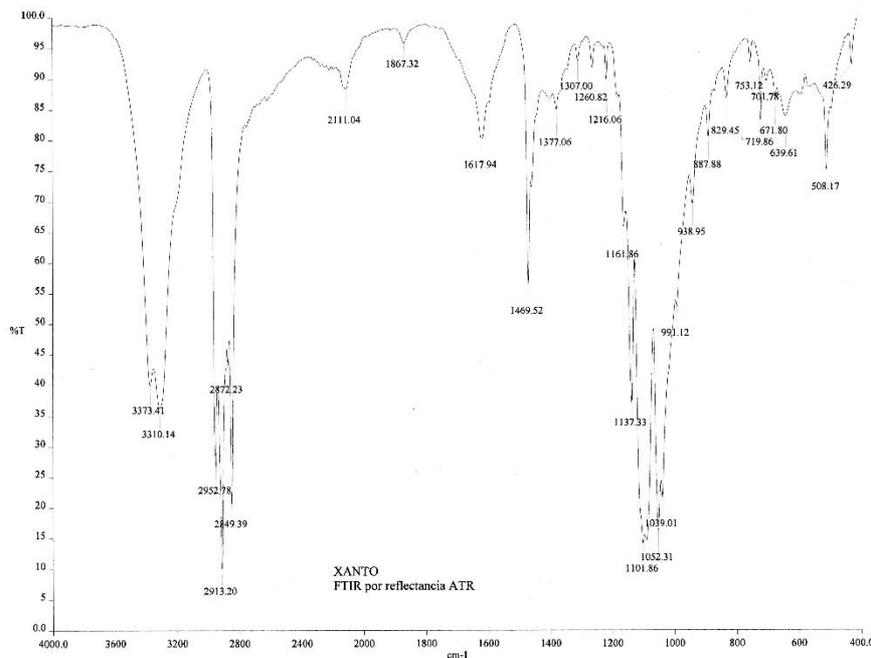
### 5.1.2 Espectroscopia IR

Se determina la espectroscopia IR de cada uno de los compuestos sintetizados haciendo uso de un Espectrofotómetro de IR PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer, disponible en el Laboratorio de Espectroscopia IR y UV de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Edificio H, Facultad de Química, UNAM.

Las figuras **5.2a**, **5.2b** y **5.2c**, contienen los resultados espectroscópicos. La técnica utilizada fue Espectroscopia por Reflectancia de Infrarrojo, ATR.

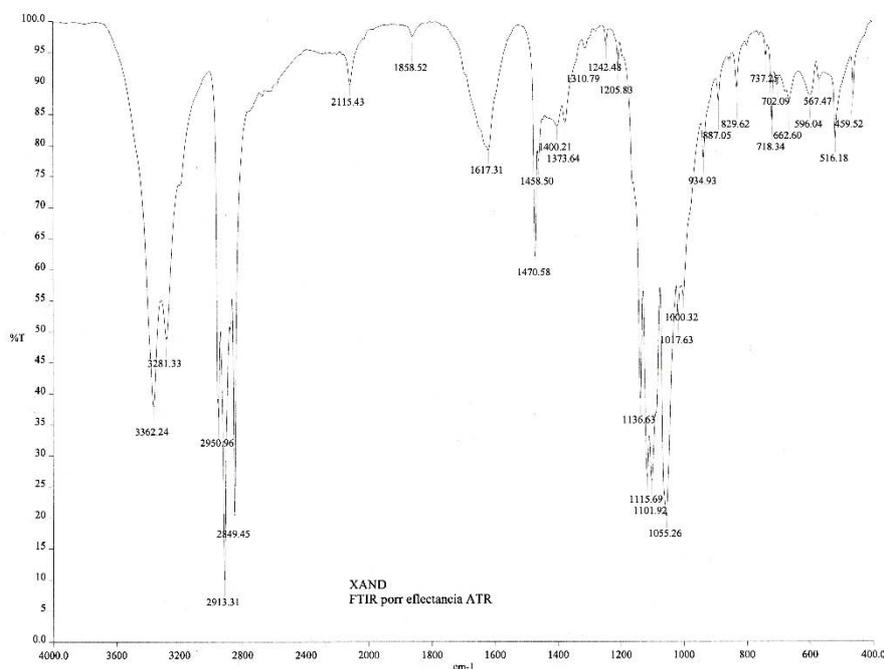


**Fig. 5.2a.** Espectroscopia IR, KIPX ( $C_3$ ). La banda correspondiente a la interacción C-O se encuentra en  $1049.64\text{ cm}^{-1}$ , en  $1128.59$  y  $1147.55\text{ cm}^{-1}$  las interacciones C=S, en  $1182.44\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente a la interacción C-S y en  $1370.99$  y el intervalo de  $2872.06$  a  $2970.43$  las bandas correspondientes a la cadena hidrocarbonada o metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ) $_n$  y sus interacciones. No se aprecia la banda cercana a los  $720\text{ cm}^{-1}$  lo que habla de una cadena hidrocarbonada inferior.



**Fig. 5.2b.** Espectroscopia IR, KOX ( $C_8$ ). La banda correspondiente a la interacción C-O se encuentra en  $1039.01\text{ cm}^{-1}$ , en  $1101.86$  y  $1137.33\text{ cm}^{-1}$  las interacciones C=S, en  $1161.86\text{ cm}^{-1}$  la

banda correspondiente a la interacción C-S y en 1469.52 y el intervalo de 2849.39 a 2952.78 las bandas correspondientes a la cadena hidrocarbonada o metilenos (-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y sus interacciones. Se aprecia una banda en 719.86 cm<sup>-1</sup> que representa una cadena alifática superior.



**Fig. 5.2c.** Espectroscopia IR, KDX (C<sub>10</sub>). La banda correspondiente a la interacción C-O se encuentra en 1055.26 cm<sup>-1</sup>, en 1101.86 y 1115.69 cm<sup>-1</sup> las interacciones C=S, en 1136.63 cm<sup>-1</sup> la banda correspondiente a la interacción C-S y en 1470.58 y el intervalo de 2849.45 a 2950.96 las bandas correspondientes a la cadena hidrocarbonada o metilenos (-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y sus interacciones. Se aprecia una banda en 718.34 cm<sup>-1</sup> que representa una cadena alifática superior.

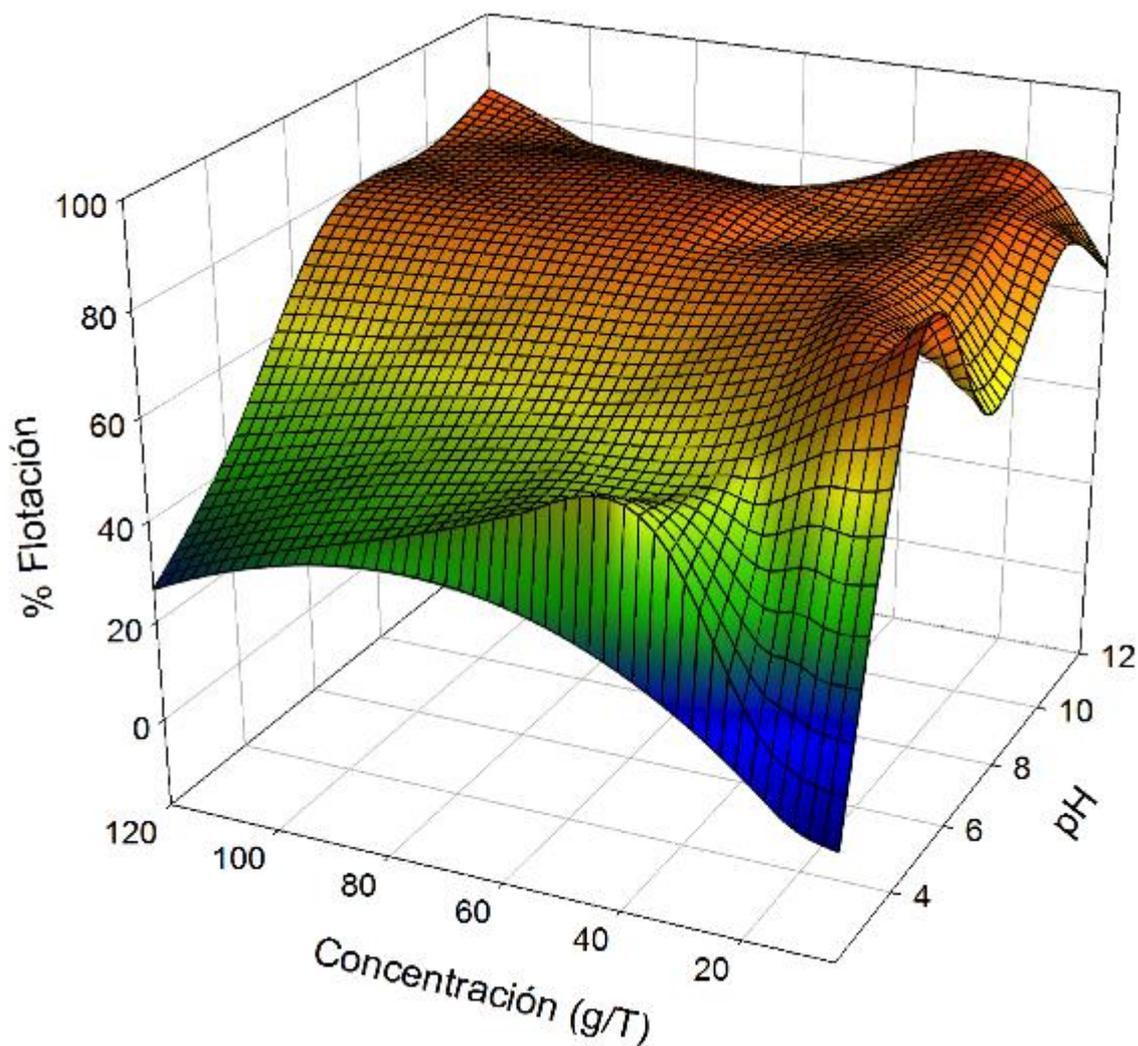
## 5.2

## Efecto colector

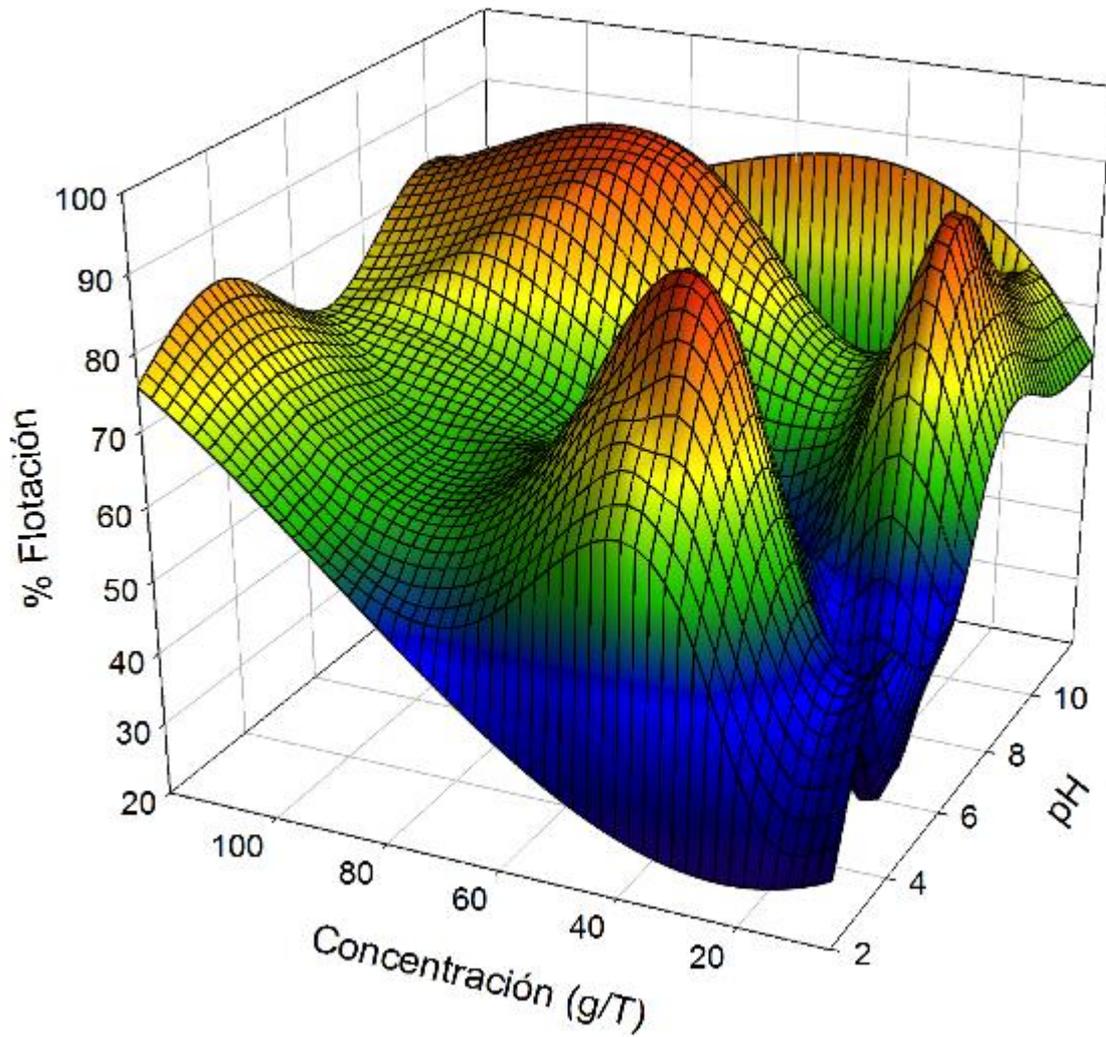
### 5.2.1 Tubo Hallimond Modificado. Superficies de respuesta.

Se obtienen superficies de respuesta Porcentaje de flotación vs. pH vs. Concentración para evaluar el comportamiento general de los sistemas colectores sobre ZnS puro activado, haciendo uso del programa de modelado Sigma-Plot 12.

Las **Fig. 5.3a** y **5.3b** representan las superficies para los colectores KOX y KDX respectivamente e incluyen los rangos de concentración de 5 a 120 g/T y de pH de 2 a 12 unidades.

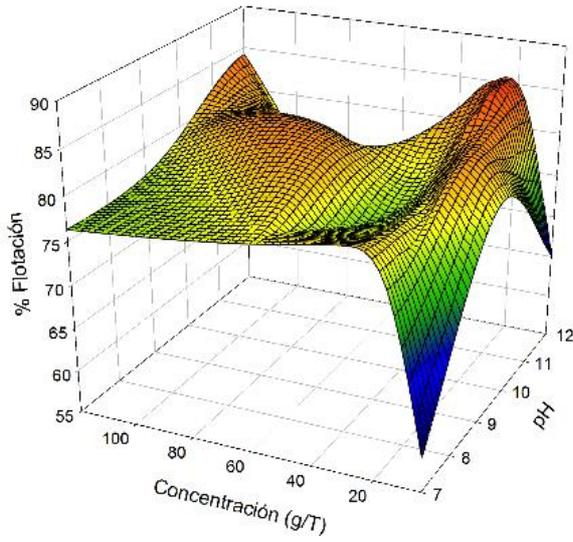


**Figura 5.3a.** Superficie de respuesta para un sistema KOX ( $C_8$ ) vs. ZnS puro activado.

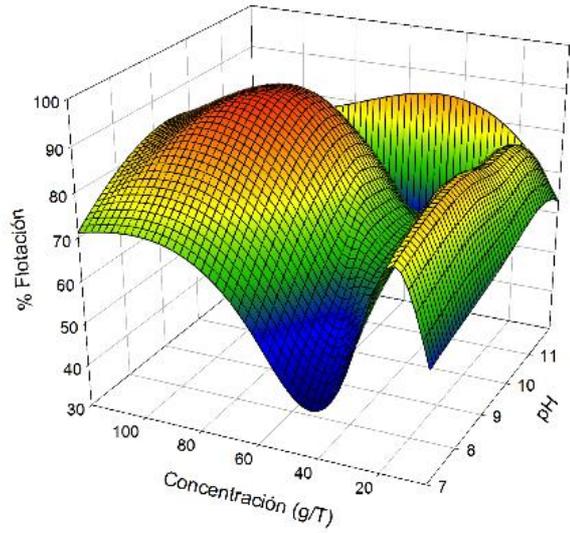


**Figura 5.3b.** Superficie de respuesta para un sistema KDX ( $C_{10}$ ) vs. ZnS puro activado.

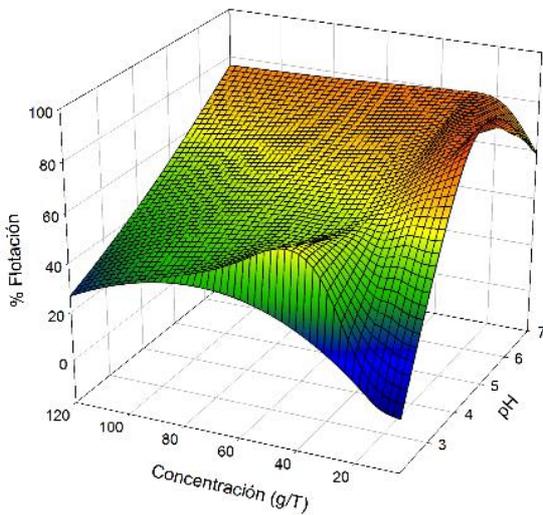
Las **Fig. 5.4a** y **5.4b** son una ampliación de la región alcalina de ambas curvas para analizar a detalle el efecto colector sobre pH básicos y las **Fig. 5.5a** y **5.5b** son una ampliación de la región ácida del sistema para evaluar a detalle el efecto colector en medio ácido.



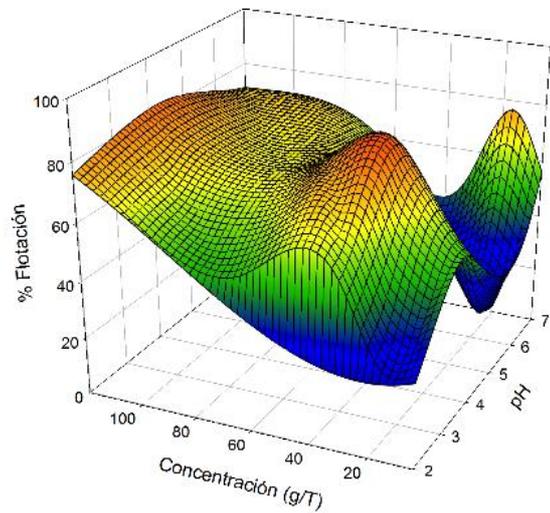
**Figura 5.4a.** Superficie de respuesta para un sistema KOX vs. ZnS puro activado en medio básico.



**Figura 5.4b.** Superficie de respuesta para un sistema KDX vs. ZnS puro activado en medio básico.



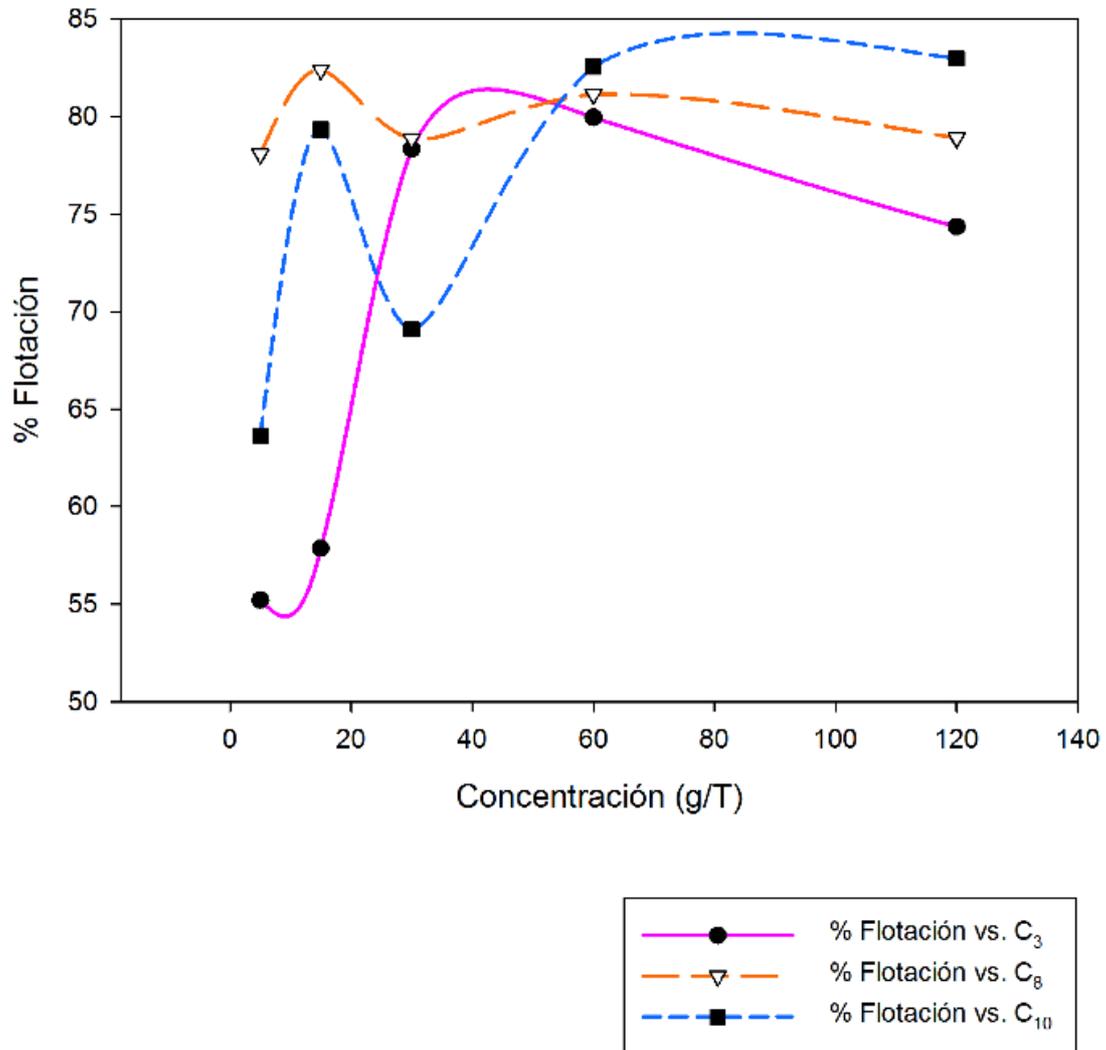
**Figura 5.5a.** Superficie de respuesta para un sistema KOX vs. ZnS puro activado en medio ácido.



**Figura 5.5b.** Superficie de respuesta para un sistema KDX vs. ZnS puro activado en medio ácido.

### 5.2.2 Comparación del porcentaje de flotación entre KIPX y KOX y KDX a pH de operación óptimo

La **Fig. 5.6** representa la respuesta del porcentaje de flotación de los tres colectores, KIPX, KOX y KDX sobre un mineral de ZnS puro activado, a pH constante (10.0) y diferentes concentraciones de colector, 5, 15, 30, 60 y 120 g respectivamente.



**Fig. 5.6.** Porcentaje de flotación vs. Concentración de diversos colectores a pH=10.0



## CAPÍTULO VI

## ANÁLISIS DE RESULTADOS



## 6.1

### Superficies de respuesta. Efecto de la concentración y pH sobre el porcentaje de flotación

Se trazan las superficies de respuesta de los dos xantatos propuestos, KOX (C<sub>8</sub>) y KDX (C<sub>10</sub>), a partir de la variación de la concentración de los xantatos a diferentes valores de pH sobre un mineral activado de esfalerita, ZnS, para observar el efecto sobre el porcentaje de recuperación o flotación del mineral en cuestión.

De la **Fig. 5.3a** correspondiente al **Xantato Octil de Potasio (KOX, C<sub>8</sub>)** se observan tres distintas áreas:

- (a) En medio ácido (pH= 2 a 6), la recuperación es escasa, menor al 50%, sin embargo existe un comportamiento definido, en el cual, a bajas concentraciones de colector (30, 40 g/T) se obtiene un mayor porcentaje de recuperación y conforme aumenta la concentración del reactivo la recuperación disminuye.
- (b) En medio alcalino (pH= 8 a 12). Al momento de hacer un análisis más detallado en la región alcalina, **Fig. 5.4a**, se observa que ocurre el mismo efecto que en medio ácido, a bajas concentraciones de colector mejora la recuperación y conforme avanza hacia concentraciones mayores, la recuperación disminuye ligeramente, sin embargo, se observa una mayor estabilidad ya que el porcentaje de flotación se mantiene casi constante a lo largo de diversas concentraciones, lo que indica que éste reactivo en medio básico, tiene un porcentaje de flotación prácticamente independiente de la concentración. En ésta región se obtiene el pH óptimo de operación, pH 10, al obtener los picos más altos de recuperación.
- (c) En medio neutro (pH cercano a 7) se observa una ligera caída en la tendencia del incremento de flotación, lo cual se explica por efecto del activante y las reacciones en competencia con los reactivos de flotación adicionados y el pH del sistema, fenómeno descrito más adelante.

Por su parte la **Fig. 5.3b** correspondiente al **Xantato Decil de Potasio (KDX, C<sub>10</sub>)** describe el siguiente comportamiento:

- (a) En medio ácido (pH= 2 a 6) la recuperación incrementa notablemente en comparación al xantato octil de potasio, siendo superior al 50%, lo cual se justifica por el aumento en el largo de la cadena alquílica propuesto en la hipótesis. Se observa la presencia de un pico máximo dependiente de la concentración del reactivo, el cual para éste caso y en comparativa con el KOX se desplaza desde los 30 a 40 g/T a valores menores a 20 g/T, lo que establece que la Concentración Hemimicelar Crítica (CHMC) se encuentra en un punto de menor concentración, permitiendo lograr el mismo efecto de recuperación que con otros xantatos a concentraciones aún más bajas. El efecto del aumento de la concentración es más evidente que para el caso del KOX, **Fig. 5.5a**, pues al exceder la CHMC en un xantato de cadena alquílica superior, la caída en el porcentaje de recuperación es más pronunciada por efecto de agregados sobre la hemimicela. Finalmente una vez superada la caída efecto de la concentración, existe un aumento considerable en la recuperación, lo cual se puede atribuir a un efecto de flotación floculante.
- (b) Para el caso del medio alcalino (pH= 8 a 12) se aprecian de nuevo ambos efectos (1) En primer lugar y en comparativa con el KOX se obtienen los picos más altos de recuperación en una región básica cercana a un pH 10, sin embargo en ésta zona el efecto de la concentración es más evidente, pues los picos máximos se encuentran a bajas concentraciones y una vez excedida esa concentración existe una caída pronunciada en la recuperación mineral, lo cual se atribuye a la CHMC. (2) En segundo lugar, al incrementar la concentración, se observa el aumento en la recuperación del mineral, lo cual se atribuye a un efecto de flotación floculante.
- (c) En medio neutro (pH cercano a 7) se observa una caída pronunciada en la tendencia del incremento de flotación, lo cual se explica por efecto del activante y el pH de la solución.

En general los comportamientos A y B de ambos colectores se explican con la presencia del agregado bidimensional definido como hemimicela, de donde, citando la **Fig 2.10** y **2.11** se observa que la recuperación es mejorada cuando tenemos una concentración

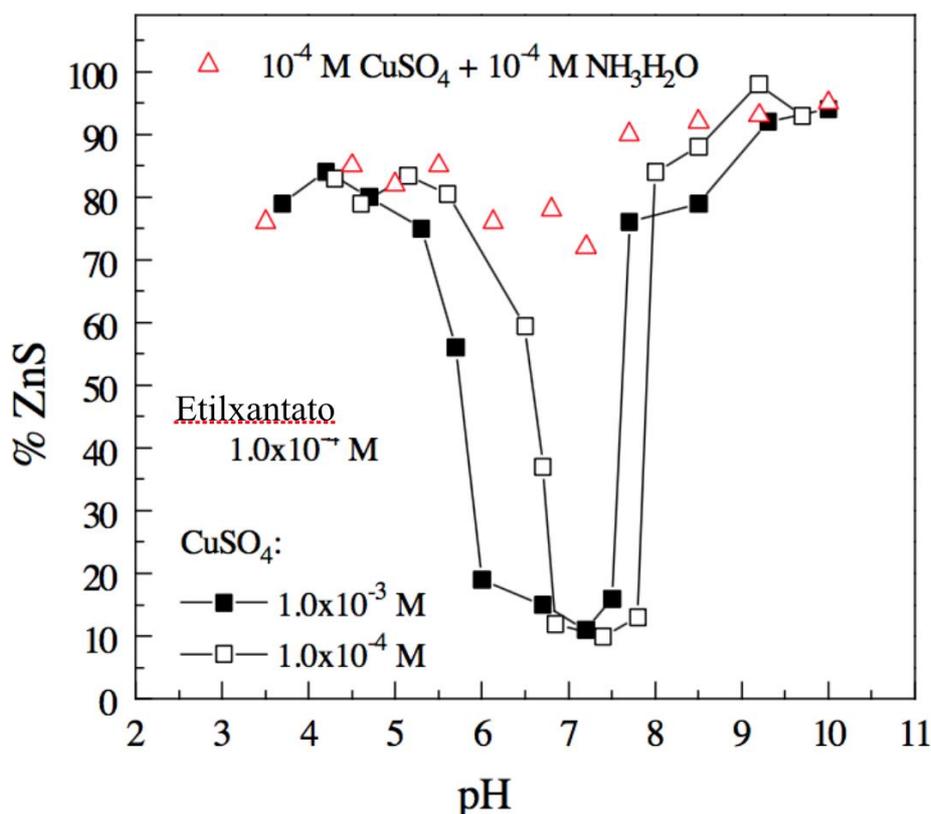
menor a la CHMC y una vez rebasando esa concentración el sistema comenzará a comportarse de manera contraria, promoverá depósitos moleculares sobre el agregado bidimensional, llevando al sistema a disminuir el porcentaje de flotación total. Cabe destacar que éste efecto de caída será más notable conforme aumente el largo de la cadena alquílica del colector, pues se facilitará la formación de depósitos moleculares sobre la hemimicela al promoverse mayor cantidad de interacciones intermoleculares, principalmente de tipo Van der Waals.

De esta forma podemos inferir que a bajas concentraciones hay una mayor recuperación y conforme incrementa la concentración disminuirán estos valores de recuperación.

En términos macro, éste efecto mejorado a bajas concentraciones permite proponer la reducción de consumo de reactivos del sistema de flotación con ambos xantatos obteniendo los mejores resultados en el porcentaje de flotación.

Zhuo Chen (1999) señala que el  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  empleado como activante de ZnS presenta un comportamiento completamente dependiente del pH de la solución.

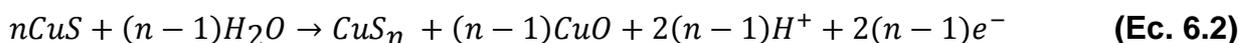
Chen, establece que en una solución de xantato etil de potasio, la recuperación de ZnS activada adquiere un estado dependiente del pH del sistema y de los iones  $\text{OH}^-$  presentes en el mismo. Como muestra en la **Fig. 6.1**, la ZnS activada adquiere buenos valores de flotación en medios ácidos y básicos, mientras que se inhibe cuando se encuentra cerca de un pH neutro, cayendo la recuperación de un 80% hasta un 10% en un rango de pH de 6 a 8 unidades.



**Fig. 6.1.** Porcentaje de flotación de esfalerita en función del pH a diferentes condiciones de solución. [51]

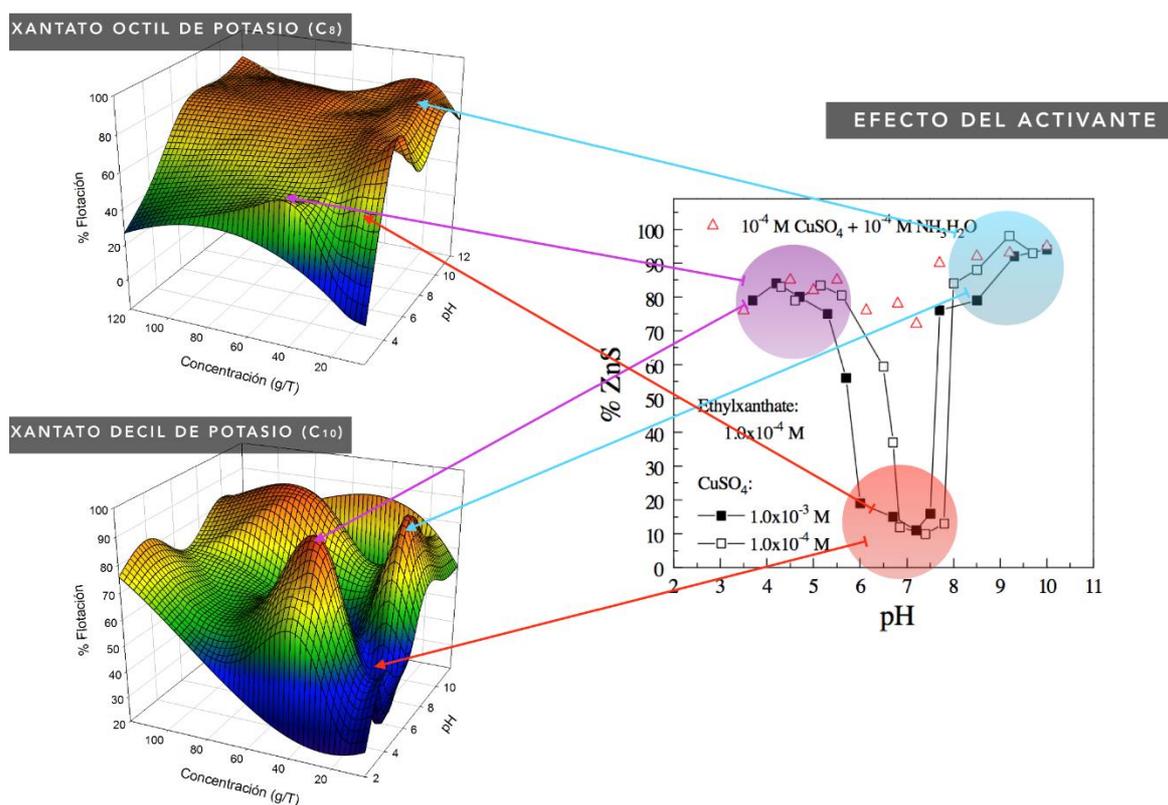
Chen sugiere que la caída en el porcentaje de flotación no es causado por una deficiencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  o xantato en el sistema ni por la cinética de activación, sino que se debe a un escenario de formación de especies  $\text{Cu-OH}$ , **Ec. 6.1**, que se adsorben sobre la superficie mineral, limitando la adherencia del xantato a la partícula mineral. Una vez

superado éste valor de pH, 8, el Cu-OH dejará de formarse y comenzará a formarse CuS, especie que se adsorbe sobre el ZnS y es responsable de la activación del mismo. **Ec. 6.2.**



Así, al extrapolar y contrastar los resultados propuestos por Zhuo Chen, podemos justificar la caída de recuperación (Punto C, Análisis) cuando el pH del sistema oscila entre las 6 y 8 unidades.

La **Fig. 6.2**, muestra la comparativa entre las superficies de respuesta obtenida y los resultados de Chen para justificar el comportamiento obtenido.



**Fig. 6.2.** Extrapolación y contraste de los resultados de Zhuo Chen con los obtenidos experimentalmente.

Donde se observa que para ambas superficies, a pH básicos se presentan los mayores picos de recuperación (en azul), a pH ácidos se presentan buenas recuperaciones pero sin obtener valores máximos (en morado) y finalmente en pH cercanos a la neutralidad se

observa una caída en el porcentaje de flotación debido a la cinética de reacción de formación de los hidróxidos de cobre respectivos (en rojo).

Partiendo de ésta comparativa, se establece que el pH óptimo de operación para xantatos sobre ZnS activado tiene un valor cercano a 10.

### Comparación entre xantatos de cadena larga C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub> contra control industrial C<sub>3</sub>

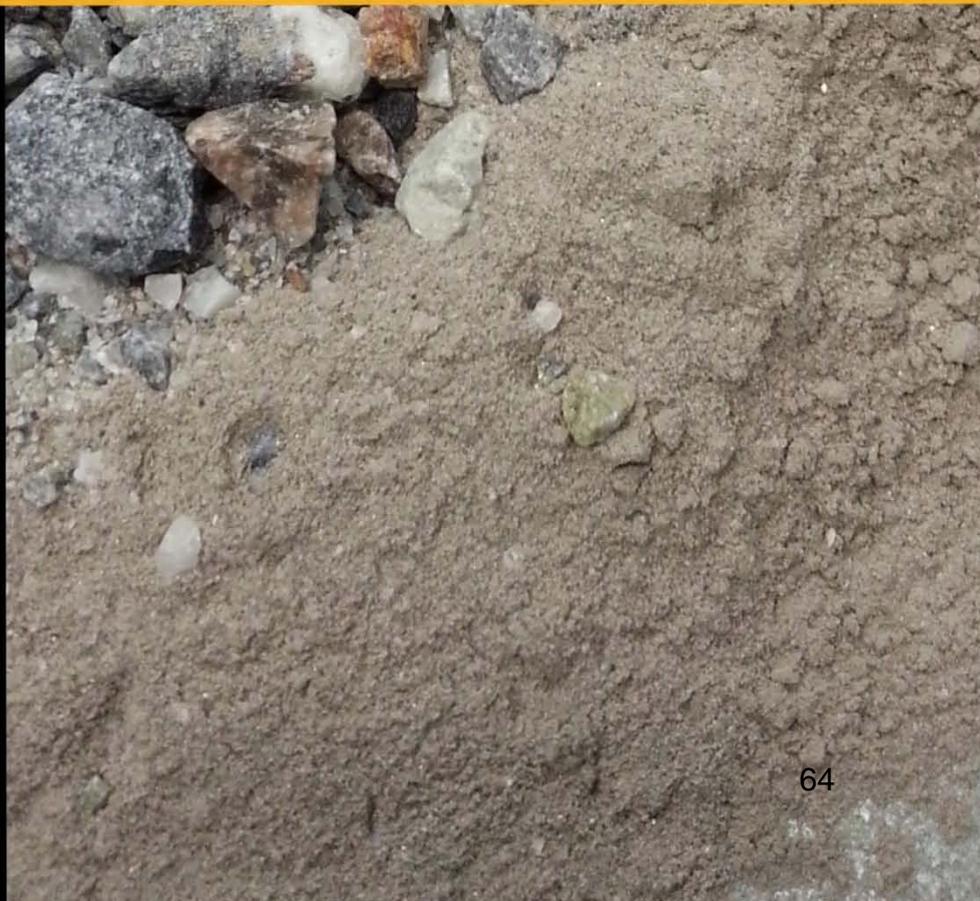
Para la comparación y medición del efecto colector de los xantatos de cadena superior obtenidos, se realizan pruebas de flotación en tubo Hallimond a pH 10 (pH óptimo de operación según **Fig 5.3a** y **5.3b**) contra un control de KIPX (C<sub>3</sub>) comúnmente empleado en la industria de concentración de minerales sulfurados.

La **Fig 5.6** representa dicha comparación y de ella podemos destacar los siguientes puntos:

- (a) Xantato octil de potasio: El porcentaje de recuperación a pH 10 se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el rango de concentración y adquiere valores cercanos al 80% de recuperación. Se observa que a una concentración cercana a 20-25 g/T hay una caída en la recuperación, lo cual se justifica por haber alcanzado la CHMC. Una vez alcanzado éste punto crítico, existe un aumento ligero en la recuperación, lo cual puede sugerir efecto de flotación floculante, mismo que para fines prácticos queda descartado.
- (b) Xantato decil de potasio: A muy bajas concentraciones hay una menor recuperación en comparación con el KOX pero conforme aumenta (15 g/T) alcanza los porcentajes de recuperación obtenidos con el KOX; al alcanzar el pico máximo existe una caída pronunciada, por el efecto de la CHMC. Se observa además que para el caso del KDX el efecto de la flotación floculante es más significativo ya que al aumentar la concentración del colector, mejora considerablemente el porcentaje de recuperación y en concentraciones superiores a los 60 g/T el porcentaje de recuperación es incluso mayor que el obtenido con KOX.
- (c) Xantato Isopropil de potasio: El porcentaje de recuperación a lo largo de la concentración es bajo en comparación con el KOX y el KDX exceptuando la región cercana a los 60 g/T considerada la región nominal de trabajo de éste colector. Se aprecia también que una vez excedida la CHMC hay una caída con tendencia a disminución en el porcentaje de recuperación, lo que descarta para éste caso el efecto de una flotación floculante con xantato C<sub>3</sub>.



## CONCLUSIONES



- (a) De acuerdo con los resultados de caracterización física, química y espectroscópica IR de cada uno de los compuestos sintetizados, se obtuvieron los xantatos esperados, C<sub>3</sub>, C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub>.
- (b) A 60 g/T concentración nominal en planta, se obtiene un porcentaje de recuperación semejante para los tres casos.
- (c) A concentraciones menores de 60 g/T existe un efecto floculante por parte de ambos colectores C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub>, (más visible en C<sub>10</sub>), logrando una mejora de recuperación de un 10% comparado con una concentración equivalente de KIPX, C<sub>3</sub>.
- (d) A concentraciones bajas, 5g/T, observamos un incremento significativo en la recuperación de mineral con KOX, C<sub>8</sub> y KDX, C<sub>10</sub> del 25% y del 10% respectivamente contra nuestro control KIPX, C<sub>3</sub>.

- (e) Conforme aumentamos la concentración a un rango de 15 g/T el porcentaje de flotación es superior al 25% para ambos sistemas C<sub>8</sub> y C<sub>10</sub>, comparado con nuestro control C<sub>3</sub>.
- (f) Existe una reducción en el consumo de reactivo de hasta una cuarta parte para un sistema KDX, C<sub>10</sub> y de hasta 12 veces para un sistema KOX, C<sub>8</sub>.
- (g) Un aumento en el número de grupos CH<sub>2</sub> en la cadena alquímica del colector disminuirá el consumo de colector en comparación con colectores de cadena alquímica inferior e incrementará el porcentaje de flotación comparado con colectores de cadena alquímica pequeña.

The image features a high-contrast aerial photograph of a rugged, rocky coastline. The terrain is dark and textured, with numerous small, light-colored rocks and patches of vegetation. A prominent yellow horizontal band runs across the middle of the image, serving as a background for the text. The overall composition is minimalist and emphasizes the natural, rugged beauty of the landscape.

# ANEXOS

## ANEXO A

### Estudio de parámetros de flotación

Las técnicas electroquímicas y electroforéticas son las más utilizadas y son empleadas de forma individual o conjugada con otras técnicas, como la densidad de adsorción y la determinación del porcentaje de flotación (porcentaje de recuperación) sobre tubo Hallimond y tubo Hallimond modificado.

La **Tabla A.1** lista algunas de las técnicas más empleadas en el estudio de adsorción de reactivos, la caracterización de superficies minerales y fenómenos de superficie que determinan los parámetros de flotación.

**Tabla A.1.** Técnicas experimentales empleadas en el estudio de procesamiento de minerales. [52]

Objetivo	Técnica	Tipo de información
<b>Caracterización de la superficie</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Microscopia electrónica</li> <li>2. Polarización catódica</li> <li>3. Adsorción de gas</li> <li>4. LEED (Difracción de electrones)</li> <li>5. Microscopia electrónica (ESCA)</li> </ol>	<p>Observación visual</p> <p>Defectos cristalinos y fisuras</p> <p>Fisuras y microporos en superficie</p> <p>Estructura superficie atómica</p> <p>Análisis químico de superficie</p>
<b>Interacción superficie/solución</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Reacción superficial (indirecta, métodos de análisis, pH, AA, electrodos de oxígeno y específicos)</li> <li>2. Calorimetría</li> <li>3. Espectroscopia de infrarrojo</li> <li>4. Difracción de electrones</li> <li>5. ESCA y ESR (Resonancia de spin electrónico)</li> <li>6. Micro autoradiografía</li> <li>7. Técnicas electroquímicas (Potencial de reposo, electrodo mineral-solución)</li> </ol>	<p>Concentración del colector, interacciones (xantato-oxígeno, etc).</p> <p>Calor de reacción</p> <p>Extracción y análisis de los productos en superficie</p> <p>Orientación de las especies ads.</p> <p>Estado de oxidación de la superficie</p> <p>Presencia de iones ajenos en la superficie mineral</p> <p>Modelos electroquímicos de adsorción</p>

<b>Objetivo</b>	<b>Técnica</b>	<b>Tipo de información</b>
	8. Potencial Zeta*	Comportamiento de adsorción de las especies
<b>Mojabilidad de la superficie e hidrofobicidad</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Medición de ángulo de contacto</li> <li>2. Gota cautiva con goniómetro</li> <li>3. Tubo Halimond*</li> </ol>	Mojabilidad de la superficie
<b>Interacción burbuja/partícula</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Cinematografía</li> <li>2. Fotografía de alta velocidad</li> </ol>	Adhesión de la partícula a la burbuja

**NOTA:** En la mayoría de los estudios las superficies minerales son pulidas o se usan mezclas de minerales sintéticos, debido a que los estudios sobre menas naturales se vuelven más complejos.

## ANEXO B

### Porcentaje de recuperación

El porcentaje de recuperación es el método más efectivo para determinar la cinética de flotación, parámetro que ayuda a entender y optimar el sistema para acarrear beneficios económicos inmediatos.

Se define como la medida de la eficiencia de flotación y contabiliza el número de partículas flotadas por unidad de tiempo ( $d\varepsilon/dt$ ).

Se han descrito una gran cantidad de modelos para definirla, pero no se ha logrado un modelo universal debido al efecto de las variables de flotación, la complejidad de las ecuaciones para describir las variables y la recuperación e incidencia de los autores en el uso de menas puras o minerales puros para aproximar los sistemas reales, lo que limita la efectividad de las ecuaciones descritas. <sup>[53]</sup>

Diversos métodos empíricos ofrecen aproximaciones y obligan a enfocar los criterios de análisis en regiones acotadas como las densidades de la pulpa, la agitación del reactor, los efectos de los reactivos en el proceso o las masas metálicas y de ganga involucradas en las diversas corrientes. Entre estos métodos destacamos:

- (a) Relación de concentración o Porcentaje de flotación en Tubo Hallimond y Tubo Hallimond modificado.
- (b) Porcentaje recuperación metálica.
- (c) Porcentaje de pérdidas metálicas.
- (d) Porcentaje de recuperación másica.
- (e) Relación de enriquecimiento. <sup>[54]</sup>

## REFERENCIAS

1. Bulatovic, S., (2010) Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, 1st ed. Elsevier Science. pp. 87-114
2. <http://webs.vianet.ca/dano/flotcell.jpg>
3. Taggart A.F., (1948) Handbook of Mineral Dressing Ores and Industrial Minerals. Wiley. NY, Ch. Froth Flotation
4. <http://procesaminerales.blogspot.mx>, 2012
5. Ver referencia 3
6. <http://www.revista.unam.mx/vol.15/num5/art33/>
7. J.W. Gibbs, (1928) Collected Works, Vol. I, Longmans, Green & Co. N.Y
8. <http://physicscentral.com/>
9. <http://soft-matter.seas.harvard.edu/images/thumb/b/be/FormationOfBubbles.png/400px-FormationOfBubbles.png>
10. [http://www.chem.scphys.kyoto-u.ac.jp/research/english/fig\\_sumino\\_e.png](http://www.chem.scphys.kyoto-u.ac.jp/research/english/fig_sumino_e.png)
11. Shulze, H.J., (1977) "New Theoretical and Experimental Investigation on Stability of Bubble Particle Aggregates in Flotation: A Theory of Upper Particle Size on Flotability", J. Mineral Process, 4, 241-259
12. Klassen, V.I., Macrousov, V.A. (1959) "An Introduction to Theory of Flotation". Butterworths, London. pp. 241-242
13. Gaudin, A.M., and Fuerstenau, D.W., (1957) "Activation and Deactivation of Sphalerite with Ag and Cl ions", Transactions of IME, Vol. 208, p. 1365
14. Aryeh B. (1980) Hydrophobic Interaction. Plenum Press, New York, ISBN 0-306-40222-X
15. Kawatra, S.K., Eisele, T.C. (1992). "Recovery of pyrite in coal flotation. Entrainment or hydrofobicity?". Miner. Metall. Process. No. 9(2) pp. 57-61
16. [http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2014/CS/c3cs60234f/c3cs60234f-f2\\_hi-res.gif](http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2014/CS/c3cs60234f/c3cs60234f-f2_hi-res.gif)
17. Whelan, P.F., and Brown, D.J. (1956). "Particle-bubble attachment in froth flotation". Bull. Inst. Min. Metall. No. 591, pp. 181-192.
18. Kawatra, S.K. Eisele, T.C. (2001). "Coal Desulfurization: High Efficiency Preparation Methods". NY, Taylor and Francis en Kawatra, S.K., (2011), "Fundamental principles of froth flotation," SME Mining Engineering Handbook (P. Darling, ed.), Littleton, CO, SME, Vol.2, pp. 1517–1531
19. Somasundaran, P. Fuerstenau, D.W. (1966). J. Phys. Chem. No. 70 p.90

20. <http://sciencelearn.org.nz/var/sciencelearn/storage/images/science-stories/where-land-meets-sea/sci-media/hidden-media-gallery/surfactants/737302-1-eng-NZ/Surfactants.jpg>
21. Rao, S. R., (2004). Surface Chemistry of Froth Flotation Volume 1: Fundamentals, 2nd ed, Springer, NY. pp. 308-313
22. Glembotskii, V.A. Klassen, V.I. Plaskin, I.N. (1963). "Flotation", NY, Primary Sources.
23. Leja, J. (1982) Surface Chemistry of Froth Flotation, Springe, NY. p.229
24. Ver referencia 1
25. [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)
26. Somasundaran, P., Fuerstenau, D.W., (1972). "Heat and entropy of adsorption and association of long-chain surfactants at alumina aqueous solution interface". Trans. SME 252, 275.
27. Lin, I.J.; Somasundaran, P. (1971) "Free energy changes on transfer of surface active agents between various colloidal and interfacial states". J.Colloid Interface Sci. 1971, 37, 731–743.
28. Fuerstenau, M.C., (2007). Froth Flotation: A Century of Innovation, SME, pp. 95-232
29. Fuerstenau, M.C., (2007). Froth Flotation: A Century of Innovation, SME, pp. 227-232
30. Crozier, R.D, (1992). Flotation, Theory, Reagents and Ore Testing. 1<sup>a</sup> Ed., Pergamon Press PLC, UK. p. 11-64
31. [http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/sphalerite\\_1.jpg](http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/sphalerite_1.jpg)
32. Fuerstenau, M.C., (2007). Froth Flotation: A Century of Innovation, SME, pp. 339
33. Gaudin, A.M., and Fuerstenau, D.W., (1957) "Activation and Deactivation of Sphalerite with Ag and Cl ions", Transactions of IME, Vol. 208, p. 1365.
34. Ver referencia 30.
35. Wakamatsu, T. Fuerstenau, D.W., (1968). "The Effect of Hydrocarbon Chain Length on the Adsorption of Sulfonates at the Solid/Water Interface", ACS Advances in Chemistry, Vol. 79.
36. Chandar P., Somasundaran,P., and Turro, N.J., (1987). Colloid & Interf. Sci. 117.31
37. Crozier, R.D., Klimpel, R.R, (1989) "Frothers: Plant Practice" Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 5: 257-279.
38. Klimpel, R.R., and Hansen, R.D., (1989) US Patent 4,676,890.
39. Finkelstein, N.P., Polling, G.W. (1977) "The role of dithiolates in the flotation of sulphide minerales". Mineral and scientific engineering, 9:1777-197.
40. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5e/Sodium\\_ethyl\\_xanthate\\_3D\\_ball.png/1024px-Sodium\\_ethyl\\_xanthate\\_3D\\_ball.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/5e/Sodium_ethyl_xanthate_3D_ball.png/1024px-Sodium_ethyl_xanthate_3D_ball.png)

41. Ullmann Fritz. (2010). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley and Sons, US, v. 39, p. 557-563
42. Ver referencia 30.
43. Fawcett, J., Hope. E.G., Stuart A.M., Wood, R.W., (2005). "Synthesis and coordination chemistry of fluorinated xanthate ligands". Journal of Fluorine Chemistry 126
44. (1929) US 1701264 A
45. (1937) US 2103140 A
46. (1968) US 3385719 A
47. Department of Commerce, Office Technical Service, P.B. Rept. 74736
48. Duda G. et al. (1984) Inst. Cercetari, Ing. Tehnologica si Proiectari pentru Minereuri Neferoase, RO 89 624, 1984; Chem. Abstr. 106 (1987) 175787; RO 89 625, 1984; Chem. Abstr. 107 (1987) 25115 g.
49. Ver referencia 23.
50. Dobiás, B. (1981). "Modified Hallimond tuve for the study of the flotability and flotation kinetics of minerals". Colloid Polymer Sci. 259, 775-776
51. Chen, Z., (1999) "Electrochemical Studies of Copper-Activation of Sphalerite and Pyrite", Virginia Polytechnic Institute and State University, Ch. 5
- 52-53. Ver referencia 1.
54. Kawatra, S.K. and Eisele, T.C. (1987) "Column flotation of coal. In Fine Coal Processing". Edited bu S.K. Mishra and R.R Klimpel. Park Ridge. NJ: Noyes Publications pp. 414-429