



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Comparación del potencial de reposo y el potencial de flotación original (OPF) en el estudio de la flotación selectiva del sistema Pb-Zn con impurezas de Fe.

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

VENEGAS VILLEDA SERGIO GIOVANNI

Director de tesis: M. en C. Antonio Huerta Cerdán



Ciudad Universitaria, CDMX, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: ANTONIO HUERTA CERDÁN

VOCAL: CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SECRETARIO: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES

1^{er} SUPLENTE: JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ

2^o SUPLENTE: ANDRÉS VELA AVITÚA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 006, EDIFICIO D,
PROCESAMIENTO DE MINERALES. FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D, CIRCUITO INSTITUTOS
S/N, CIUDAD UNIVERSITARIA, DELEGACIÓN COYOACÁN**

ASESOR DEL TEMA:

M. EN C. ANTONIO HUERTA CERDÁN

SUSTENTANTE:

VENEGAS VILLEDA SERGIO GIOVANNI

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	3
1. Introducción.....	5
1.1 Objetivos.....	7
1.2 Hipótesis.....	7
2 Antecedentes y marco teórico.....	8
2.1 Importancia económica de los minerales sulfurados de Pb y Zn.....	8
2.2 Mineral de Galena.....	8
2.3 Mineral de Esfalerita.....	9
2.4 Mineral de Pirita.....	9
2.5 Beneficio de minerales.....	9
2.6 Flotación.....	10
2.6.1 Carácter Hidrofóbico de los minerales.....	11
2.6.2 Carácter Hidrofílico de los minerales.....	11
2.6.3 Relación de las fases presentes.....	12
2.6.4 Ángulo de contacto.....	12
2.7 Reactivos de Flotación.....	12
2.7.1 Colectores empleados para el proceso de flotación de mineral.....	13
2.7.2 Espumantes.....	15
2.7.3 Activadores.....	16
2.7.4 Depresores.....	16
2.7.5 Reguladores de pH.....	19
2.8 Adsorción del colector.....	20
2.8.1 Adsorción Física.....	20
2.8.2 Adsorción química-electroquímica.....	23
2.9 Mecanismo de adsorción del Xantato.....	24

2.9.1	Teoría de adsorción por intercambio de iones	25
2.9.2	Mecanismo electroquímico	25
2.10	Principio de electroquímica básica	28
2.10.1	Potencial de reposo.	28
2.10.2	Potencial mixto.	31
2.10.3	Efectos negativos de la oxidación excesiva.....	31
2.10.4	Interacción galvánica	31
3	Desarrollo Experimental	33
3.1	Análisis químico de mineral.	34
3.2	Electrodos PbS-FeS ₂	35
3.3	Flotación vía celda Hallimond	38
3.3.1	Matriz de experimentación.....	39
3.3.2	Preparación de reactivos	40
3.3.3	Montaje de Celda Hallimond	43
3.3.4	Adición de reactivos de flotación.....	45
3.3.5	Medición de potencial	46
3.3.6	Recuperación del mineral flotado.....	47
3.4	Flotación vía Celda Denver.....	49
3.4.1	Preparación de mineral.....	49
4	Resultados y análisis de resultados.....	56
4.1	Análisis químico de mineral empleado	56
4.2	Electrodos de PbS-FeS ₂	57
4.3	Resultados en Celda Hallimond	58
4.4	Flotación Celda Denver	81
4.5	Posibles equilibrios formados.....	89
4.5.1	Flotación de Galena	89
4.5.2	Flotación de Zinc	91
4.5.3	OPF en el concentrado de PbS.....	92

5	Conclusiones	94
6	Bibliografía y mesografía.....	96
6.1	Bibliografía de las figuras.	99
7	ANEXO I.....	100
7.1	Celda Hallimond	100
7.2	Celda Denver	102
8	Anexo II	104
8.1	Cálculo de concentración de reactivos para flotación.....	104
8.1.1	Depresor.....	104
8.1.2	Colector	104
8.1.3	Activador	105
8.2	Tablas y figuras complementarias de la experimentación realizada en celda Hallimond.	105
8.3	Tablas complementarias de la experimentación en celda Denver.	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Ángulo de contacto en función del número de átomos de carbono del colector Xantato [13].	14
Tabla 2 Ángulo de contacto formado en el mineral de galena al emplear Xantatos (sodio-potasio) y dixantógenos (25mg/L) [13].	15
Tabla 3 Propiedades fisicoquímicas de las especies de quebracho [12].	18
Tabla 4 Productos de interacción en minerales sulfurados con XEK [6.25x10 ⁻⁴ M] a pH 7. (Potencial redox de oxidación del Dixantógeno es 0.13V) [13].	30
Tabla 5 Potencial de reposo de minerales sulfurados a pH 4 [13].	30
Tabla 6 Matriz de experimentación para hacer las mediciones de potencial de acuerdo con las diferentes condiciones que se presentan.	39
Tabla 7 Secuencia de adición de reactivos y tiempo de acondicionamiento.	45
Tabla 8 Pureza de mineral empleado, lo cual fue determinado mediante E.A.A.	56
Tabla 9 Valores de potencial de reposo (mV Vs SHE) en pruebas iniciales de Celda Hallimond	62
Tabla 10 Valores de potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) en flotación de mineral con presencia de depresor a una concentración de 10ppm.	63
Tabla 11 Valores de potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) en flotación de mineral con presencia de depresor a una concentración de 15ppm.	63
Tabla 12 Valores de potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) en flotación de mineral con presencia de depresor a una concentración de 20ppm.	63
Tabla 13 Resultados de la flotación de FeS ₂ y PbS en presencia de XEK como colector.	69
Tabla 14 Valores de potencial y porcentajes de recuperación al emplear XEK y adicionar 10 ppm de T5 como depresor.	70
Tabla 15 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación al emplear XEK y adicionar 15 ppm de T5 como depresor.	71
Tabla 16 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación al emplear XEK y adicionar 20 ppm de T5 como depresor.	72
Tabla 17 Valores de Potencial a los cuales fue realizada la flotación selectiva del mineral ensayado.	82
Tabla 18 Balance metalúrgico de flotación selectiva Pb-Zn en presencia de impurezas de Fe. La recuperación de galena se hizo a pH 9 y la flotación de esfalerita a pH 10.	83
Tabla 19 Cálculo de soluciones Buffer empleadas para regular el pH.	100
Tabla 20 Valores de porcentajes de recuperación de mineral pirita y galena a diferentes valores de pH con adición de depresor a diferentes concentraciones.	105
Tabla 21 Valores de porcentajes de recuperación de mineral pirita y galena a diferentes valores de pH con adición de mezcla de depresor y colector.	106
Tabla 22 Valores de porcentajes de recuperación de mineral pirita y galena a diferentes valores de pH con adición de mezcla de depresor, colector y activador.	106
Tabla 23 Balance Metalúrgico de la concentración de valores de PbS-ZnS con impurezas de Fe. La recuperación de galena fue a pH 7 y la flotación de esfalerita se hizo a valor de pH 10.	109

Tabla 24 Balance Metalúrgico de la concentración de valores de PbS-ZnS con impurezas de Fe. La recuperación de galena fue a pH 8 y la flotación de esfalerita se hizo a valor de pH 10.	110
Tabla 25 Valores de potencial a las diferentes condiciones en donde se adicionaron los diferentes reactivos de flotación y los valores de potencial en el momento en el cual fueron obtenidos los concentrados de mineral.	110
Tabla 26 Valores de potencial a las diferentes condiciones en donde se adicionaron los diferentes reactivos de flotación y los valores de potencial en el momento en el cual fueron obtenidos los concentrados de mineral.	111
Tabla 27 Valores de potencial a las diferentes condiciones en donde se adicionaron los diferentes reactivos de flotación y los valores de potencial en el momento en el cual fueron obtenidos los concentrados de mineral.	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura molecular del Schinopsis Balansae (T5) [11]	17
Figura 2 Coloración rojiza típica del polvo de quebracho (T5) [12].....	18
Figura 3 Esquema de la formación de la doble capa eléctrica [4].....	21
Figura 4. Esquema representativo de la doble capa eléctrica y la formación del potencial Z en la capa de Stern. [5].....	22
Figura 5 Esquema representativo de la medición del potencial de reposo en la superficie de un mineral. [6].....	29
Figura 6 Esquema de la interacción galvánica entre pirita y galena [6]	32
Figura 7 Diagrama representativo de la secuencia de la metodología experimental.	33
Figura 8 Espectroscopio de Absorción Atómica (E.A.A) [40].....	34
Figura 9 Muestra de mano de mineral de pirita antes y después de su tratamiento.	35
Figura 10 Porciones de mineral con superficie de 1 cm ² para poder formar los electrodos de mineral de pirita y galena.....	36
Figura 11 Electrodo de Galena montado sobre resina epóxica.....	36
Figura 12 Electrodo de Pirita montado sobre resina epóxica.	37
Figura 13 Cortadora de precisión de disco de diamante marca BUEHLER modelo IsoMet 1000	37
Figura 14 Mineral de Pirita siendo triturado en un mortero	38
Figura 15 Mineral de Pirita retenido en malla 200	39
Figura 16 Depresor empleado para las pruebas de flotación	40
Figura 17 Reactivo empleado como colector para la flotación	41
Figura 18 Reactivo empleado como activador para flotación	41
Figura 19 Reactivo empleado como espumante para flotación.....	42
Figura 20 Montaje de celda Hallimond empleada para las pruebas de flotación de pirita y galena.	43
Figura 21 Compresora empleada para las pruebas de flotación en celda Hallimond.....	44
Figura 22 Multímetro empleado para la medición de potencial en los procesos de flotación de celda Hallimond y Denver.	46
Figura 23 Matraz Kitasato con embudo Büchner empleado para filtrar el mineral recuperado.	47
Figura 24 Charola con mineral recuperado y secado al vacío.....	48
Figura 25 Charola con mineral recuperado (pirita) y filtrado al vacío	48
Figura 26 Mineral empleado para las flotaciones en Celda Denver.	49
Figura 27 Ro Tap empleado para la clasificación del mineral	50
Figura 28 Fracciones de mineral completamente liberado a un tamaño de 106µm.	51
Figura 29 Mineral pesado en balanza OHAUS.....	52
Figura 30 Celda de flotación Denver con los aditamentos necesarios para realizar las mediciones de potencial y pH	53
Figura 31 Galena recuperada del proceso de flotación para su posterior análisis químico.....	54
Figura 32 Galena recuperada del proceso de flotación para su posterior análisis químico.....	54
Figura 33 Comparación del potencial de reposo a distintos valores de pH.....	58

Figura 34 Diagrama Eh-pH PbS-H ₂ O, se puede observar la variación del pH conforme aumenta la alcalinidad (ver tabla 9) [16].	59
Figura 35 Diagrama Eh-pH FeS ₂ -H ₂ O, se puede observar la variación del pH conforme aumenta la alcalinidad (Ver tabla 9) [16].	60
Figura 36 Variación del potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) inmersos en soluciones buffer con mineral de pirita en función del pH al emplear diferentes concentraciones de depresor.	64
Figura 37 Variación del potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) inmersos en soluciones buffer con mineral de pirita en función del pH al emplear diferentes concentraciones de depresor.	65
Figura 38 Relación del potencial (mV Vs SHE) con respecto al porcentaje de recuperación en presencia de XEK como colector.....	66
Figura 39 Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-EX-H ₂ O a una concentración de XEK de 1x10 ⁻³ M Wang, X. H., & Forsberg [17].	67
Figura 40 Diagrama de Pourbaix para el sistema Pb-S-H ₂ O con presencia de XEK a una concentración de 9.5x10 ⁻³ M Page, P. W., & Hazell, L. B [18].	69
Figura 41 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación de PbS y FeS ₂ al aumentar la alcalinidad de la pulpa con 10ppm T5+XEK.....	71
Figura 42 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación de PbS y FeS ₂ al aumentar la alcalinidad de la pulpa con 15ppm de T5+XEK	72
Figura 43 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación de PbS y FeS ₂ al aumentar la alcalinidad de la pulpa empleando 20ppm T5+XEK.....	73
Figura 44 Comparación de mineral flotado en celda Hallimond con presencia solamente de depresor a diferentes concentraciones.....	76
Figura 45 Concentración de depresor en relación con el porcentaje de recuperación con adición de colector a diferentes valores de pH.	77
Figura 46 Efecto del activador empleado sobre la depresión previamente realizada por la adición de T5 a diferentes concentraciones	79
Figura 47 Circuito de flotación empleado para la recuperación de PbS y ZnS.....	81
Figura 48 Menografía de mineral empleado para la flotación selectiva de PbS-ZnS	84
Figura 49 Menografía con Nícoles cruzados y luz polarizada en la cual se puede ver la presencia del mineral de FeS ₂ y CuFeS ₂ 100X.....	85
Figura 50 Menografía de Mineral con Nícoles cruzados en la cual se puede ver la presencia de ZnS en el extremo superior.100X.....	86
Figura 51 Menografía de mineral con nicoles cruzados en campo claro muestran la presencia de tres porciones de PbS en el extremo inferior a 100X	87
Figura 52 Menografía de mineral con luz polarizada y nicoles cruzados en campo claro muestran la presencia de porciones de PbS a 100X.....	87
Figura 53 Diagrama Eh-pH para especies de Cu-Fe-S-H ₂ O	88
Figura 54 Porcentaje de recuperación de mineral de pirita y galena a diferentes valores de pH bajo las mismas condiciones de recuperación en respuesta a los valores de potencial obtenidos al terminar el estudio de concentración de PbS.....	92
Figura 55 Porcentaje de recuperación de galena en adición de 10 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.....	106

Figura 56 Porcentaje de recuperación de galena en adición de 15 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.....	107
Figura 57 Porcentaje de recuperación de galena en adición de 20 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.....	107
Figura 58 Porcentaje de recuperación de pirita en adición de 10 ppm de depresor y valores OPF expresado en mV Vs SHE.....	108
Figura 59 Porcentaje de recuperación de pirita en adición de 15 ppm de depresor y valores OPF expresado en mV Vs SHE.....	108
Figura 60 Porcentaje de recuperación de pirita en adición de 20 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.....	109

RESUMEN

México es un país minero por excelencia, debido a que se encuentra situado en una zona geológica privilegiada, ya que cuenta con riqueza mineralógica en cuanto a diferentes valores como lo son el plomo, zinc, cobre, molibdeno, fierro, oro, plata, entre otros. Lo cual hace que México se encuentre dentro de los 10 primeros lugares en la recuperación de estos metales, siendo la flotación de minerales el proceso inicial para beneficiar dichos minerales.

A través de los años, se han realizado diferentes estudios que ayudan a comprender los diferentes comportamientos fisicoquímicos que ocurren dentro del proceso de flotación. Sin embargo, las aplicaciones de estos estudios requieren la inversión de tiempo y dinero, en cuestión de los equipos para desarrollar los experimentos, que ayuden a comprender los diferentes fenómenos que ocurren en los sistemas de cualquier mineral a beneficiar.

De acuerdo con lo anterior, se optó por realizar un estudio mediante el empleo de celda Hallimond. La cual ayudó a comprender mediante el empleo de electrodos de trabajo y de referencia, los diferentes procesos del tipo redox que ocurren al entrar en interacción los diferentes reactivos de flotación, a partir de la medición de potenciales de reposo y el potencial de flotación original (OPF). Para los minerales de Pb y Fe esto se pudo realizar con la ayuda de los diagramas de especiación para los diferentes equilibrios se presentan en la flotación de cierto mineral de estudio.

Por lo general, cuando se tiene una mezcla de minerales en contacto con presencia de FeS_2 (pirita), actúa como un cátodo [23] lo cual fue visto por primera vez con Nakazawa e Iwazaki. Y posteriormente fue confirmado por Rao y Rinch [24]. Quin, et al [15] los cuales mencionan que cualquier sulfuro que se encuentre mezclado con presencia de pirita, tenderá a tener un valor de potencial de reposo más positivo y por el contrario la pirita tomará valores más negativos. Al realizar las mediciones de potencial en los estudios de celda Hallimond se encontró que la pirita tiene un valor de potencial de reposo en el rango de pH 6-9.5 por debajo de 170mV Vs SHE más positivo, mientras que

la galena presenta en el mismo rango de pH, valores superiores a los 200mV Vs SHE más positivo con tendencia ascendente conforme aumenta la alcalinidad.

Por tanto, existen diferentes factores que pueden influir en los procesos de recuperación de minerales, tales como la concentración de los reactivos, la alcalinidad de la pulpa, presencia de oxígeno en la pulpa o tamaño de mineral. En este caso, para los estudios de celda Hallimond, se realizó la variación de la concentración de depresor (Schinopsis Balansae), aireación de la pulpa de mineral (ya que la composición de aire se encuentra en un 21% de oxígeno y un 79% nitrógeno) para favorecer la reacción de oxidación del colector y el pH, que influyó de manera directa en la depresión de la pirita. Con lo cual se obtuvo que añadiendo 15 ppm de depresor, en presencia de los demás reactivos de flotación selectiva, se flotó el concentrado de PbS a pH 9 y para el concentrado de ZnS a un pH de 10 en el circuito de flotación en celda Denver

ABSTRACT

Mexico is a mining country par excellence, because it is located in a privileged geological zone, which has a mineralogical wealth in terms of different values such as lead, zinc, copper, molybdenum, iron, gold, silver, among others Which makes Mexico is among the first places in the recovery of these metals, being the rotation of minerals the initial process for beneficiaries said minerals.

Over the years, different studies have been conducted to help understand the different physicochemical behaviors that occur within the flotation process. However, the applications of these studies require the investment of time and money, in terms of equipment for the development of experiments, which help to understand the different phenomena that occur in beneficiary ore systems.

In accordance with the above, it was decided to conduct a study using the Hallimond camera. Which has been helped by the use of work electrodes and reference, the different processes of the redox type that can appear in the reaction of the different original flotation processes (OPF). For the minerals of Pb and Fe this could be done with the help of the speciation diagrams for the different equilibria present in the flotation of a certain study mineral.

Usually, when you have a mixture of minerals in contact with the presence of FeS₂ (pyrite), it acts as a cathode [23] which was seen for the first time with Nakazawa and Iwazaki. And later it was confirmed by Rao and Rinch [24]. Quin, et al [15] which mention that any sulfur that is mixed with the presence of pyrite, will tend to have a more positive resting potential value and, on the contrary, pyrite will take more negative values. When carrying out the potential measurements in the Hallimond cell studies, it was found that pyrite has a resting potential value in the range of pH 6-9.5 below 170mV Vs SHE more positive, while galena presents in the same pH range, values higher than 200mV Vs SHE more positive with ascending tendency as alkalinity increases.

Therefore, there are different factors that can influence the processes of mineral recovery, such as the concentration of the reagents, the alkalinity of the pulp, the presence of

oxygen in the pulp or the size of the mineral. In this case, for Hallimond cell studies, variation of the concentration of depressor (Schinopsis Balansae), aeration of the mineral pulp (since the air composition is at 21% oxygen and 79% nitrogen) was performed to favor the oxidation reaction of the collector and the pH, which directly influenced the pyrite depression. With this, it was obtained that adding 15 ppm of depressor, in the presence of the other selective flotation reagents, floated the PbS concentrate to pH 9 and to the ZnS concentrate to a pH of 10 in the Denver cell flotation circuit.

Capítulo 1.

1. Introducción

La flotación en espuma continúa siendo un proceso de concentración de minerales importante a nivel mundial, dadas las altas capacidades de operación, así como la alta selectividad en el procesamiento del mismo. Estudios electroquímicos tales como: potencial zeta, potenciodinámicos, impedancia a alta frecuencia, son algunos ejemplos de técnicas que han apoyado en investigaciones hacia el entendimiento y comprensión de las interacciones mineral-reactivos a lo largo de estas últimas décadas. Aunado a esto, elementos tales como el uso de la variación del potencial causado por las reacciones redox intrínsecas en los sistemas de molienda-flotación, el Potencial de Flotación Original (OPF) es una técnica que promueve el control de potencial de flotación controlado para ajustar los parámetros de operación tradicionales de la flotación. Es por tanto importante estudiar y analizar los sistemas de Sulfuros de plomo (PbS), hierro (FeS₂) y zinc (ZnS) con el objeto de entender las interacciones que promuevan la mejora en los procesos de flotación.

Por lo anterior, se pueden utilizar electrodos de minerales conductores tales como la FeS₂ y PbS, para poder ver el efecto que tienen los diferentes reactivos sobre el proceso de flotación selectiva, con el fin de tener un historial o registro de la adición de cada uno de los reactivos de flotación empleados y compararlos con los resultados de flotación en presencia de oxígeno como agente oxidante.

Cuando se utilizan reactivos de baja toxicidad en la flotación para recuperar valores estratégicos mediante la flotación selectiva, tendrán un efecto de gran importancia debido a los diferentes equilibrios redox que se estarán presentando. Teniendo un efecto directo sobre el potencial mixto al momento de adicionar y acondicionar cualquier tipo de reactivo a diferentes valores de pH en presencia de oxígeno.

Los sulfuros presentan características fisicoquímicas similares, y, su separación no siempre es eficaz. En este caso, la galena y la esfalerita se encuentran asociadas con la

pirita, donde la depresión selectiva de pirita permitiría la extracción y el posterior beneficio de los minerales antes mencionados [3].

En los últimos años, se han empleado sistemas de flotación en donde principalmente se utiliza la celda Hallimond, con el fin de analizar la tendencia de las diferentes variables que se quieran trabajar. Con este tipo de celda, se realizan micro flotaciones que ayudaran a realizar un estudio en particular, y que, sin duda, es replicable a una celda de flotación del tipo Denver una vez encontradas las condiciones óptimas de flotación y con ello verificar los resultados para poder implementarlos en celdas de flotación de una planta metalúrgica [6].

1.1 Objetivos.

a) Analizar los efectos del reactivo del tipo Xantato a un solo valor de concentración, depresor del tipo Schinopsis Balansae utilizando tres valores de concentración diferente y pH en minerales de PbS y FeS₂ a través de la medición de los potenciales de reposo y Potencial de Flotación Original (OPF).

b) Efectuar flotaciones de los sulfuros (PbS) y (FeS₂), vía celda Hallimond con la correspondiente comparación de los potenciales de reposo y Potencial de Flotación Original (OPF),

c) Obtener las condiciones de máxima recuperación y ley en el circuito de flotación de Pb-Fe-Zn a través de los estudios realizados en celda Hallimond.

1.2 Hipótesis.

Si se conocen los tipos de interacción vía potencial de reposo y Potencial de Flotación Original (OPF) en las menas (PbS), (FeS₂) y zinc (ZnS), se podrán tener mejoras en el control de la flotación selectiva de dichas menas.

Capítulo 2.

2 Antecedentes y marco teórico

2.1 Importancia económica de los minerales sulfurados de Pb y Zn

Los minerales sulfurados, tienen una gran importancia en la industria metalúrgica de México. Ya que, la mayor parte de la materia prima en las plantas de beneficio de minerales, comprenden menas complejas de sulfuros principalmente de plomo y zinc (galena y esfalerita). De acuerdo con el informe de la CAMIMEX (Cámara Minera de México); México ocupa el 5° lugar a nivel mundial en la producción de este tipo de minerales. De la producción mundial México aporta el 5.97% de producción de zinc y 5.19% de plomo. En cuando al valor monetario que se tiene por el beneficio de estos minerales, el monto correspondiente para plomo es de 5,573 millones de pesos. Para el caso del zinc, se tiene un valor de producción de 15,282 millones de pesos [7].

Cabe mencionar que, en los últimos años, se han estado incrementando los proyectos de varias empresas mineras, que están invirtiendo en las nuevas exploraciones para seguir beneficiando este tipo de menas. Dentro de los minerales sulfurados, se encuentran: pirita, galena, esfalerita, calcosita, marcasita y cinabrio [7].

2.2 Mineral de Galena.

La galena, es un mineral no ferroso, semiconductor y con diversas impurezas en su composición química como cadmio, antimonio, bismuto, cobre y algunas trazas de plata, encontradas de manera segregada a través del mineral de plomo, su fórmula química es PbS. Además, presenta una coloración gris azulada, brillante en su superficie y es muy maleable [8]

2.3 Mineral de Esfalerita.

La esfalerita, comprende uno de los principales minerales proveedores de zinc, también suele ser conocida como blenda de zinc, debido a su especie, su fórmula química es ZnS.

Sin embargo, su composición y coloración dependen del tipo de mineralogía que está presente. Existe la esfalerita que se encuentra en la etapa de formación de la pirita, también se tiene la esfalerita diseminada, la cual puede tener una coloración oscura por su alto contenido en hierro, por otro lado, se tiene la esfalerita de coloración clara con bajo contenido de hierro. Y por último la esfalerita que se encuentra diseminada en las rocas, la cual tiene una coloración rojiza y es importante debido a que se piensa que influye en la precipitación de oro [25].

2.4 Mineral de Pirita.

La pirita (FeS_2) es un mineral compuesto de hierro y azufre, el cual se encuentra como impureza en varios sulfuros que son beneficiados para obtener de ellos un valor económico. Este mineral, se oxida con facilidad al entrar en contacto con el oxígeno y estando en medio acuoso [26].

2.5 Beneficio de minerales.

El beneficio de minerales consta de operaciones de separación física y tiene como objetivo la liberación de valores de los materiales estériles. Este tipo de proceso se lleva a cabo cuando existe una mena con valores intermedios, ya que los procesos de alta ley son procesados por vía pirometalúrgica y los de baja ley son tratados mediante la hidrometalurgia.

Las principales operaciones de separación física son:

- a) Trituración: Mediante un molino SAG, se consigue disminuir tamaño de mineral provenientes de interior mina hasta tamaños de media pulgada.
- b) Molienda: Se obtienen valores liberados mediante un molino remolador (molino de bolas) para su posterior recuperación.

- c) Concentración gravimétrica: Mediante densidades, se tiene la clasificación de diferentes valores que pueden ser tratados para una mejor recuperación.
- d) Separación magnética: Mediante fuerzas electromagnéticas, todo mineral que tenga propiedades ferrosas puede ser recuperado mediante esta operación física de beneficio de minerales.
- e) Flotación.

2.6 Flotación.

La flotación, es un proceso fisicoquímico de separación de minerales finamente molidos, es muy utilizado para el enriquecimiento de minerales y otros procesos de separación. Este método involucra fenómenos y propiedades superficiales de los minerales para conseguir su adhesión sobre las burbujas producidas por aire y la formación de espumas en la flotación selectiva de plomo-zinc.

El proceso de flotación cuenta con diferentes fases: (1) líquida (agua de proceso de flotación y una serie de reactivos en disolución), (2) sólida (mineral beneficiado) y (3) gas (aire que se está insuflando), en las que se tienen interacciones de interfase. En los procesos de flotación, el flujo de aire da la formación de burbujas pequeñas, colectoras de partículas finas de minerales de interés y promueve la oxidación de la superficie de los minerales. Por otro lado, el agua tiene la propiedad de ser una molécula polar, teniendo como consecuencia la mojabilidad de algunos minerales. También se debe tener muy en cuenta la dureza del agua utilizada, ya que su dureza puede generar ciertos problemas al momento de tener el proceso de flotación, principalmente por la formación de sales insolubles o el consumo excesivo de reactivos de flotación. Sin embargo, tener una excelente calidad de agua, también puede influir de manera poco favorable en el proceso, ya que esto provocaría inestabilidad en cuanto al control del pH en las celdas de flotación. Por otro lado, la fase sólida corresponde a los minerales, en donde se debe tener un control de estos en cuanto a productos de corrosión (óxidos) formados sobre su superficie, imperfecciones en su red cristalina y la presencia de ciertos elementos traza que puedan intervenir de manera poco favorable al momento del proceso de beneficio mediante la flotación.

Gracias a estas fases, se pueden adicionar ciertos reactivos que ayuden a cambiar las propiedades o comportamiento de los minerales en las celdas de flotación, ya sea, adoptando un comportamiento hidrófobo o hidrofílico.

Lo anterior, se da gracias a la afinidad o repulsión del agua sobre los minerales involucrados. Es importante mencionar que, en mayor proporción, se tiene una gran presencia de material estéril o sin valor y, por otro lado, se tiene en una proporción muy pequeña, la cantidad de valores que se pretenden flotar de manera selectiva.

Este proceso, puede flotar especies sulfuradas, esto dependerá de las propiedades fisicoquímicas de los minerales a flotar.

Cuando las burbujas de la espuma formada en las celdas de flotación se adhieren a su superficie cierta cantidad de valores hacen un recorrido desde el seno de la pulpa en las celdas de flotación hasta la superficie de la misma, en donde por medio de la presión atmosférica, se consiguen romper y por consiguiente tener un cierto porcentaje de recuperación de los minerales beneficiados [27].

2.6.1 Carácter Hidrofóbico de los minerales

Este comportamiento, se da en minerales que suelen ser no mojables (no reaccionan con los dipolos del agua). Por consiguiente, en los procesos de flotación, son capaces de adherirse a las burbujas formadas y flotar sin presentar algún obstáculo. Como ejemplo de esto, se tienen al azufre nativo, grafito, molibdenita y otros sulfuros. No presentan disociación cuando se encuentran en un medio acuoso y esto se debe a que las fuerzas de atracción entre sus átomos que lo conforman son enlaces covalentes.

El carácter hidrofóbico de algunos minerales sulfurados decrece de acuerdo con lo siguiente: $Hg_2X_2 > Cu_2X_2 > PbX_2 > ZnX_2$.S.R. Rao [13].

2.6.2 Carácter Hidrofílico de los minerales

Este tipo de minerales, se hidratan en su superficie, forman enlaces de tipo iónico e interactúan de manera muy amigable con el agua, esto se debe a que el oxígeno de la molécula de agua tiene gran electronegatividad y por consiguiente provoca la mojabilidad

de los minerales. Esto hace que, los minerales sean incapaces de flotar y por ello, se mantengan en el fondo de la celda, El mayor ejemplo de este tipo de minerales son los óxidos [13].

2.6.3 Relación de las fases presentes.

Para que se pueda dar el proceso de flotación, se requieren de minerales hidrofóbicos, que puedan provocar un contacto trifásico entre las fases. Ya que se tiene, por un lado, el contacto solido-gas (mineral-burbuja), sólido-líquido (mineral-medio), gas-líquido (burbuja de aire-medio). Y que, a final de cuenta, se está dando el contacto entre las tres fases presentes en una celda de flotación [11].

2.6.4 Ángulo de contacto.

Este término, es muy importante al momento de estar realizando una flotación, ya que nos estará brindando información, acerca de las propiedades hidrofóbicas del mineral. Cuando se tiene una máxima afinidad de un sólido, sobre la superficie de la fase gas, se dice que es hidrofóbico y el ángulo de contacto, será de 180° . Por el contrario, si se presenta una nula afinidad de un sólido, sobre la superficie de una burbuja, se dice que la partícula es hidrofílica y presenta un ángulo de contacto de 0° [11].

2.7 Reactivos de Flotación.

Anteriormente, se habló acerca de los reactivos en los procesos de flotación, los cuales se adicionan principalmente a la fase líquida en una celda. Esto se adiciona, gracias a que la mayoría de los minerales tienen un carácter del tipo hidrofílico. Además, es perjudicial para nuestro proceso ya que nos impediría flotar estos valores, sin embargo, se debe de cambiar el carácter de ciertos minerales de modo selectivo con el fin de tener una adherencia entre el mineral y la burbuja formada. Lo anterior es posible cuando se hace la adición de algunos reactivos que nos ayudaran a cambiar el comportamiento de los minerales, estos reactivos se llaman colectores. Aunque, también se cuenta con reactivos del tipo: espumantes, activadores, depresores y reguladores de pH [13].

2.7.1 Colectores empleados para el proceso de flotación de mineral.

Los colectores, suelen ser compuestos orgánicos, cuya finalidad es cambiar el carácter de la superficie de los minerales de interés provocando una mejor adherencia entre el mineral y la burbuja. Existen del tipo iónico y no iónico, aunque en su mayoría se utilizan colectores del tipo iónico debido a que estos se disocian en iones y por ello son de mayor selectividad y existe una gran variedad para poder estar jugando con las propiedades de adherencia entre el metal y la partícula de mineral. Los no iónicos, son menos comunes debido a que actúan en forma de moléculas.

A su vez, los colectores del tipo iónicos se subdividen en aniónicos y catiónicos. Los colectores iónicos, contienen un grupo funcional del tipo polar unido a una cadena de hidrocarburos. La principal diferencia entre los colectores aniónicos y catiónicos radica en que los primeros se disocian en su totalidad, dejando en solución un catión y los segundos forman cationes a base de aminas y aniones en forma de hidroxilos.

Los colectores más empleados en la industria para los minerales sulfurados son los Xantatos. Existen diferentes tipos de Xantato, todo dependerá del tamaño de la cadena de carbonos.

Es bien sabido que, entre mayor sea la longitud de la cadena principal de átomos de carbonos, esta tenderá a tener una mayor adsorción sobre la superficie de las especies metálicas porque tienden a disminuir su solubilidad y por ello, tenderá a ser menos selectiva. Caso contrario, cuando se tienen cadenas cortas de átomos de carbono, estas tienden a ser más selectivas, ya que su solubilidad es mayor, y, por ende, ayudarán a flotar de mejor manera a las partículas de finos en los procesos de flotación [13].

2.7.1.1 Xantatos

Estos colectores, son derivados del ácido carbónico en donde los oxígenos son remplazados por azufre e hidrógeno por un grupo aril. Son ampliamente utilizados en la flotación de sulfuros provenientes de menas complejas. Están constituidas básicamente del bisulfuro de carbono, hidróxido de sodio o potasio y un grupo funcional alcohol [10].

Los principales Xantatos que se emplean en la industria son:

- Xantato etílico de potasio: Reactivo de mayor selectividad: Este colector, se caracteriza por ser el de mayor selectividad debido a su cadena carbonada corta. Es empleado en menas complejas de sulfuros de plomo, zinc y plata.
- Xantato isopropílico de sodio: Es también de cadena carbonada corta, presenta mucha selectividad y es empleado para la flotación de minerales polimetálicos.
- Xantato Isobutilico de sodio: Colector ampliamente usado para flotar sulfuros de plomo, plata, zinc y cobre.
- Xantato sec-butílico de sodio: Usado en circuitos de plomo o zinc
- Xantato amílico de potasio: Es utilizado en flotaciones de carácter ácido, ya que suele ser el menos selectivo de los presentados anteriormente. También es común emplearse en circuitos de acción rápida y sobre todo en el tratamiento de minerales de zinc marmatíticos [10].

En la tabla 1, se muestran los valores de ángulos de contacto que forman ciertos minerales por el empleo de colector del tipo Xantato. Y el efecto que tiene la cadena hidrocarbonada sobre el carácter hidrofóbico del mineral.

Tabla 1 Ángulo de contacto en función del número de átomos de carbono del colector Xantato [13].

<i>Radical [Xantato]</i>	<i># Átomos de Carbono</i>	<i>ángulo de contacto</i>
<i>Metil</i>	1	50°
<i>Etil</i>	2	60°
<i>Propil</i>	3	68°
<i>Butil</i>	4	74°
<i>Amil</i>	5	80°
<i>Hexil</i>	6	87°
<i>Reptil</i>	7	90°
<i>Octil</i>	8	94°
<i>Cetil</i>	16	96°

En la tabla 2. Se presentan diferentes especies de Xantatos con sus respectivos ángulos de contacto que se forman al interactuar con el mineral y con ello, determinar el carácter hidrofóbico o hidrofílico de las especies.

Tabla 2 Ángulo de contacto formado en el mineral de galena al emplear Xantatos (sodio-potasio) y dixantógenos (25mg/L) [13].

<i>Xantato/ Dixantógeno</i>	<i>Ángulo de contacto</i>
<i>Metil xantato</i>	46
<i>Dimetil dixantógeno</i>	72
<i>Etil Xantato</i>	60
<i>Dietil Dixantógeno</i>	80
<i>Isopropil Xantato</i>	68
<i>Di-isopropil Dixantógeno</i>	87
<i>Butil Xantato</i>	74
<i>Dibutil Dixantógeno</i>	95
<i>Amil Xantato</i>	80
<i>Diamil Dixantógeno</i>	102

2.7.2 Espumantes

Los espumantes, son considerados reactivos de carácter heteropolar con gran afinidad por el agua. Los cuales permiten la formación de espumas estables que ayuden a completar el proceso de flotación y lleven los valores finos al concentrado. Generalmente existe una cantidad óptima para general este tipo de espumas estables, si se tienen concentraciones bajas de espumantes, no se conseguirá obtener una espuma estable, por el contrario, si se tiene concentración alta de espumante, se estaría teniendo una adhesión mínima de las partículas finas del mineral a las burbujas. Dentro de los más utilizados se tienen los ácidos, aminos y alcoholes. Sin embargo, se prefiere utilizar hoy en día a los alcoholes, ya que estos no suelen tener propiedades colectoras y facilitan la flotación selectiva.

De este tipo de espumantes, el más utilizado es el MIBC (Metil Iso-Butil Carbinol), el cual es altamente selectivo y con cinética rápida. Cuando las burbujas formadas por este espumante llegan a la superficie, rompen con mayor facilidad y además presentan mayor selectividad a la pirita y sulfuro de zinc [10].

2.7.3 Activadores

Son sustancias químicas que favorecen la adsorción entre un colector y una superficie metálica de mineral. Existen diferentes maneras de activar una superficie metálica, tales como:

- Cuando se tiene diferentes capas de óxido formadas sobre la superficie de un mineral, se emplean activadores del tipo ácidos que ayuden a la remoción de esas capas formadas en los sulfuros y se pueda tener un buen proceso de flotación.
- Cuando se requiere formar una capa sobre la superficie de ciertas especies, que ayuden a la adsorción de un colector.
- Cuando se requiere promover la flotación de un sulfuro muy estable, se agregan sales metálicas que formen un compuesto más firme con los colectores. Tal es el caso del sulfato de cobre en la flotación del zinc o de la activación del carbonato de plomo con sulfuro de sodio [28].

2.7.4 Depresores

Son reactivos químicos que entorpecen la acción de un colector, ya que vuelven la superficie de los minerales hidrofílicas o incapaces de adsorber los colectores que puedan hidrolizarla.

Los principales depresores utilizados en la industria son el cianuro de sodio, para la depresión de los valores de cobre, fierro y zinc.

Otro depresor utilizado es el bisulfito de sodio para la depresión de zinc y fierro en minerales que contengan plata. También se suele utilizar cal para deprimir al fierro en los concentrados de plomo-zinc, sin embargo, este efecto, se consigue si se adiciona a la pulpa ciertos reactivos que sean de la misma naturaleza en cuanto a carga se refiere.

Ya que, si el colector es del tipo aniónico, se deberá adicionar un depresor que contenga un ion aniónico para intercambiar la superficie de las especies a flotar.

Hoy en día existen extractos orgánicos de actúan de manera muy favorable sobre los sulfuros principalmente para la depresión de la pirita en este tipo de menas sulfuradas [28].

2.7.4.1 Quebracho.

Tal como se puede observar en la figura 1, el quebracho es un compuesto orgánico de carácter aromático con predominantes grupos fenólicos polihídricos.

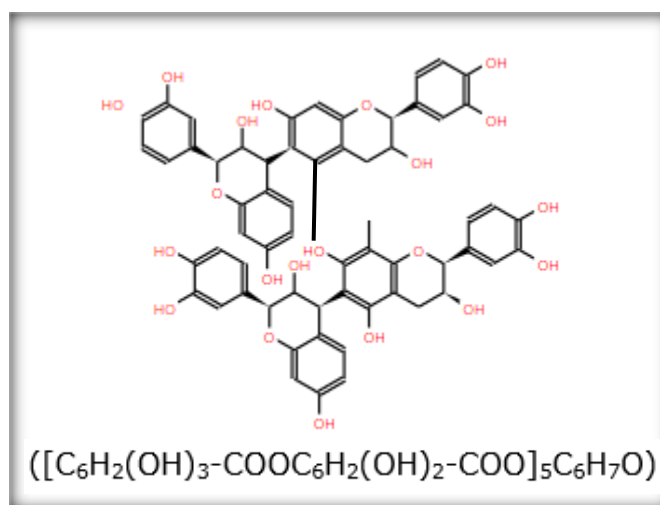


Figura 1 Estructura molecular del Schinopsis Balansae (T5) [11]

Generalmente, suele ser muy estable a pH ácidos y alcalinos, exceptuando los extremos de este rango. También, debe de evitarse usar a temperaturas muy altas, ya que solo se produciría la fusión de este compuesto.

La adsorción de este depresor puede estar dada como resultado de la unión tipo puentes de hidrógeno con el oxígeno accesible de la superficie, o por la formación de complejos entre los grupos alcohol (OH-) y cationes di y tri-valentes como el calcio y bario.

La toxicidad de este depresor es nula, ya que se considera como un reactivo biodegradable. Se tienen como resultados buena recuperación, disminución de los reactivos empleados, buena solubilidad, mayor selectividad [12]



Figura 2 Coloración rojiza típica del polvo de quebracho (T5) [12]

Los principales quebrachos que existen son producidos por la empresa Unitan SAICA. Cada uno es producido con la finalidad de cumplir un objetivo en específico, de acuerdo con las propiedades fisicoquímicas (ver tabla 3).

- Flotante 0: Depresor de carbonatos en flotaciones de minerales no metalíferos y mejora la flotabilidad de la fluorita. Su dosis varía entre 50-500g/tonelada de mineral
- Flotante 1: Depresor de carbonatos y silicatos. Se emplea en la flotación de fluorita y de otros minerales del tipo sales polares. Su dosis varía entre 50 - 500 g/tonelada de mineral.
- Flotante T5: Depresor de ganga y pirita, tiene resultados favorables al aplicarlo sobre sercita y clorita. Su dosis, varía en el rango de 40 - 100 g/tonelada de mineral.
- Flotante M3: Evita el contacto de estériles sobre las partículas de sulfuros, optimizando la acción del colector. Su dosis está en el rango de 40 -100 g/tonelada de mineral [12].

Tabla 3 Propiedades fisicoquímicas de las especies de quebracho [12].

Identificación	FLOATAN T5	FLOATAN T1	FLOATAN M3
Composición	Mezcla Compleja de Polifenoles	Mezcla Compleja de Polifenoles	Mezcla Compleja de Polifenoles
Estado Físico	Polvo	Polvo	Polvo
Color	Marrón Rojizo	Marrón	Marrón Rojizo
Olor	Agradable	Agradable	Agradable
Punto Ebullición	170 °C	170 °C	170 °C
pH	6.5-6.8	4.0-4.6	8.0-10
Estabilidad	Estable en condiciones normales	Estable en condiciones normales	Estable en condiciones normales
Inflamable	No	No	No

2.7.5 Reguladores de pH

Los reguladores de pH se emplean conseguir estabilizar un sistema de flotación a determinado valor o intervalo de pH. Esto con la finalidad de realizar una flotación tipo selectiva o simplemente para recuperar ciertos valores que requieren de cierta acidez o alcalinidad.

Los más empleados en medio alcalino son carbonato de sodio, hidróxido de sodio y cal. En medio ácido, se suele emplear ácido sulfúrico, debido a que presenta un ion en común al disociarse y no causa efectos adversos a la flotación de los sulfuros cuando el ácido sulfúrico se disocia [28].

2.8 Adsorción del colector

Cualquier reactivo que tenga como objetivo volver una superficie hidrofóbica, debe de ocurrir en la interfase mineral-solución la formación de micelas.

Las micelas, son agregados de iones colectores de tamaño coloidal que se forman por uniones de fuerzas de Van der Waals entre las cadenas de hidrocarburos del colector. Esto se da por que las cadenas de hidrocarburos son no iónicas y existe incompatibilidad entre las moléculas polares del agua y las cadenas de hidrocarburos no polares. Las micelas, tienen como objetivo, conseguir la concentración crítica micelar a la cual se determinará la concentración óptima de reactivo.

La adsorción puede ser del tipo física o química/electroquímica [13].

2.8.1 Adsorción Física

Este tipo de adsorción ocurre en la flotación de óxidos y silicatos, por medio de atracción de cargas. En donde los iones con carga positiva son atraídos por sus contraiones.

Dentro de la adsorción del tipo física, se tienen fenómenos que pueden determinar la carga superficial en el mineral los cuales son la doble capa eléctrica y el potencial Z [13].

2.8.1.1 Doble capa eléctrica

La doble capa eléctrica se forma cuando entra en contacto la superficie de cualquier mineral con la pulpa de la celda de flotación, cuando pasa esto se desarrolla una carga eléctrica superficial que es compensada por una distribución equivalente de carga en la fase acuosa, esto se puede observar en la figura 3. Entre la superficie del mineral y el líquido se forma una capa difusa de contra iones. Ambas capas en conjunto forman la denominada capa eléctrica, que influye directamente en la adsorción de los reactivos sobre la superficie de los minerales.

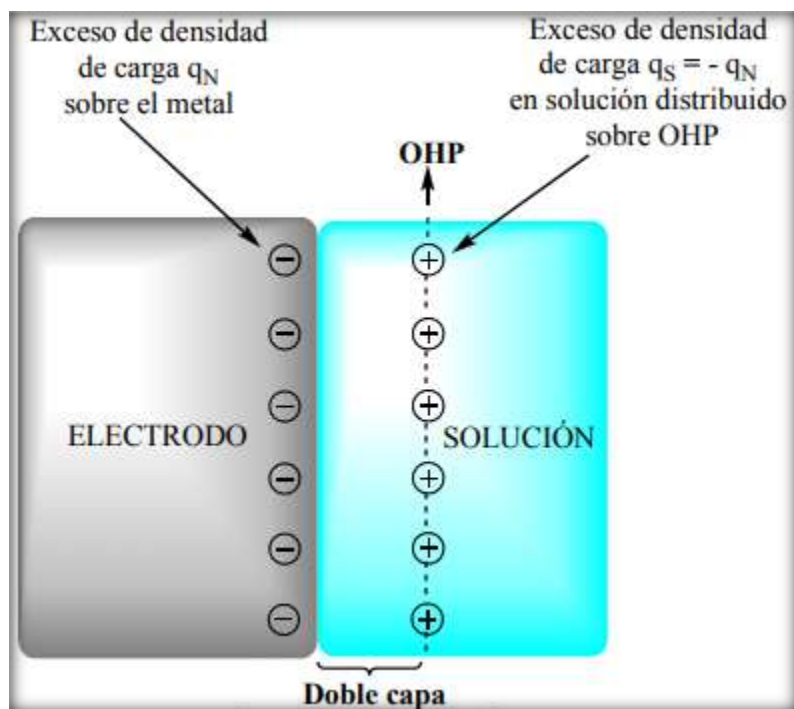


Figura 3 Esquema de la formación de la doble capa eléctrica [4]

Aquellos iones que son quimiadsorbidos sobre la superficie del mineral establecen la carga superficial y son llamados iones determinantes del potencial. Estos iones pueden ser iones del mineral, iones hidrógeno, hidroxilo, iones colectores que forman sales insolubles con iones en la superficie del mineral.

Para muchos minerales los iones determinantes del potencial son los iones H^+ y OH^- , en estos casos, el pH al cual la carga superficial es cero, se denomina punto cero de carga.

La formación de la doble capa eléctrica es muy importante, ya que de ella dependen las propiedades hidrófobas o hidrofílicas de los minerales. Cuando se forma la doble capa eléctrica con un alto valor de potencial en ella, se da una humectación de la superficie de los minerales, sin embargo, cuando la superficie de los minerales es modificada por la presencia de reactivos orgánicos (colectores) el potencial de la doble capa eléctrica disminuye de manera gradual, teniendo como resultado una superficie hidrófoba en su superficie [13].

2.8.1.2 Potencial Z

Es una técnica que proporciona la información sobre la distribución de carga superficial en la interfase sólido/líquido. En este sentido que el estudio de potencial superficial puede ser utilizado para la evaluación y conocimiento de los procesos por flotación en espuma.

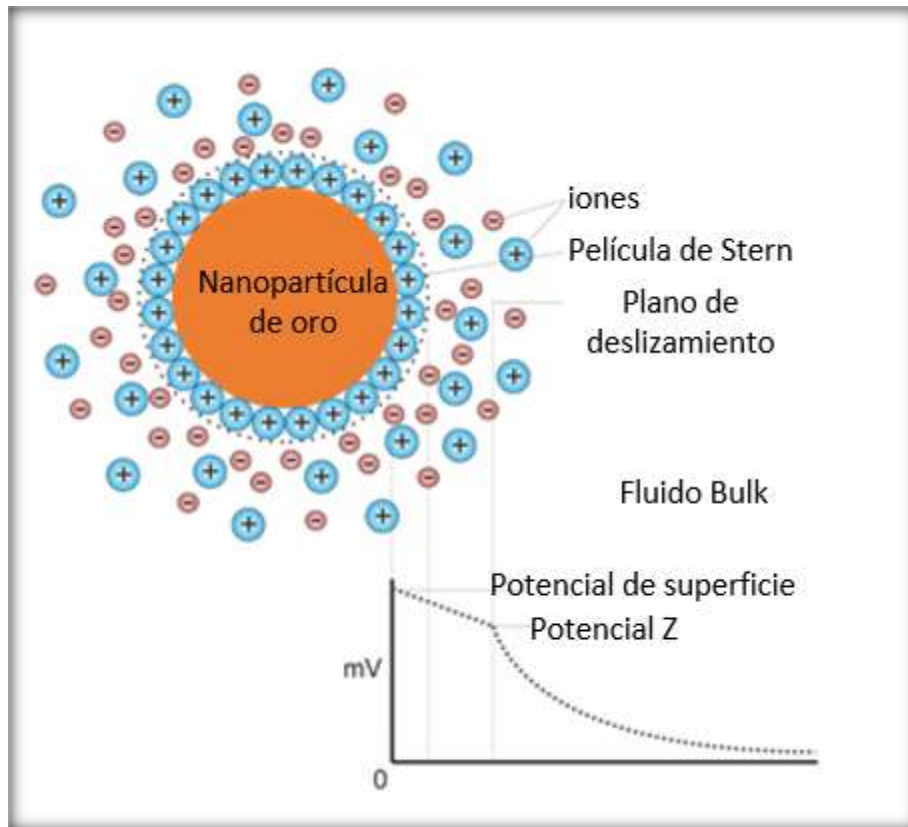


Figura 4. Esquema representativo de la doble capa eléctrica y la formación del potencial Z en la capa de Stern. [5]

Cuando existe un movimiento relativo entre el sólido y líquido, los iones que forman la capa de Stern quedan firmemente asociados con la superficie del sólido, mientras que los iones de la capa difusa quedan o se mueven con el líquido. Esto genera un plano de corte entre ambas capas, generando un potencial eléctrico entre las dos superficies, denominado potencial Z y cuando este se iguala a un valor de cero, se denomina punto isoeléctrico. Lo anterior se puede ver ejemplificado en la figura 4.

2.8.2 Adsorción química-electroquímica

Los compuestos adsorbidos se disocian al entrar en contacto con la pulpa de concentrado, dando paso a la formación de nuevos compuestos superficiales. Se distinguen por el intercambio de iones y formación de compuestos insolubles. Este caso, se presenta generalmente en la flotación de sulfuros [13].

2.8.2.1 Teoría química de la adsorción química-electroquímica.

En un medio acuoso alcalino, los sulfuros tienen una reacción previa con el oxígeno formándose especies oxidadas superficiales, las cuales reaccionan posteriormente con los iones colectores para formar sales metálicas de menos solubilidad que las especies oxidadas.

Los mecanismos de adsorción química son:

- Oxidación superficial promovida por oxígeno
- Formación de sales metálicas en la superficie de un mineral [13].

2.8.2.2 Teoría Electroquímica

En la superficie de los minerales, se producen reacciones del tipo redox. Esto se debe a la oxidación en primera instancia de la superficie de los metales por medio de ciertos colectores sulfhídricos, los cuales son luego adsorbidos.

La reacción de oxidación debe ser acompañada por una reacción de reducción en donde esta aceptara los electrones que la reacción de oxidación libera. Generalmente, la reacción de reducción es a través de la reacción de hidrólisis del agua en donde se da la formación de iones hidroxilo.

Cuando se tienen las pulpas dentro de las celdas de flotación, estas tienen un déficit de oxígeno disuelto, por lo cual es necesario incrementar éste durante el acondicionamiento, inyectando cierta concentración de oxígeno puro.

Varias investigaciones han comprobado que la cantidad de oxígeno disuelto y el pH son los parámetros que controlan el proceso, por lo que es muy importante mantener altos

niveles de oxígeno disuelto en la pulpa para favorecer el potencial redox y con ello conseguir una mejor separación de los valores de interés [14].

Las ventajas que se pueden conseguir al tener una pulpa bien oxigenada son:

- Obtención de concentrados de calidad
- Ahorro de reactivos (colectores y depresores)
- Incremento en recuperación de valores
- Reducción del número de celdas de flotación
- Mejora en el control de procesos.

2.9 Mecanismo de adsorción del Xantato

El mecanismo de adsorción, como ya se había mencionado con anterioridad, dependerá de la longitud de la cadena hidrocarbonada que presente. De acuerdo con lo anterior, se pueden dar varias especies al momento de entrar en contacto el colector con la pulpa. Los cuales se mencionan a continuación:

- Ion Xantato, $\text{ROCSS}^- (\text{X})$
- Ácido xántico, ROCSSH (en condiciones acidas)
- Dixantógeno, ROCSS-SSCOR
- Ion monotiocarbonato, ROCOS^- , (en productos de oxidación)
- Disulfuro carbonato, ROCOS-SOCOR
- Ion perxantato, ROCSSO^- , si es divalente, presenta iones metálicos
- Xantato metálico, ROCSS-M-SSCOR
- Monotiocarbonato metálico, M(SOCOR)^2

Bajo condiciones no estequiométricas, los iones metálicos pueden representarse como M^{2+} y los iones xantato como X^- , los complejos metal Xantato como M(X)^+ y $\text{M(X}_3\text{)}^-$.

La formación de estas especies estará dada por la cinética de varias reacciones de oxidación y formación de complejos, viéndose afectada por:

- pH de la pulpa.
- Grado de disolución de oxígeno, oxidación y reducción de las especies en la pulpa.
- Iones metálicos disponibles en solución y las partículas vecinas de su superficie.
- Presencia de alguna especie catalítica que origine una reacción en específico.

Básicamente, existen dos teorías diferentes de los mecanismos de acción de los Xantatos y, generalmente de los avances de los colectores de flotación que se tienen [13].

2.9.1 Teoría de adsorción por intercambio de iones

Teoría del intercambio de iones está basada en el balance casi estequiométrico entre los iones Xantato abstraídos de la galena en solución y la combinación de sulfuros, carbonatos, tiosulfatos y iones tionato relacionados con la superficie de la galena en solución. Esto es medible por medio de las entalpías de reacción del Xantato con los minerales sulfurados que se quieran medir [13].

2.9.2 Mecanismo electroquímico

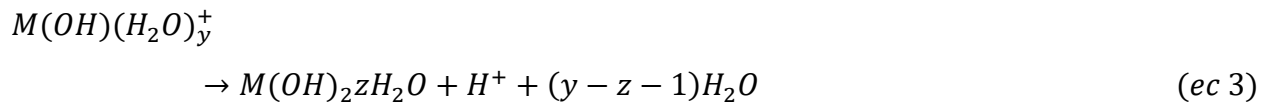
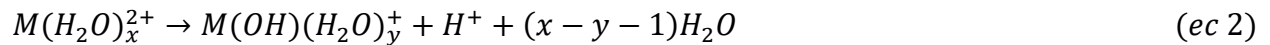
Como se ha mencionado, la oxidación en la superficie de los minerales sulfurados se da por el oxígeno que se tienen en la atmosfera o mediante algún agente oxidante. Este proceso de oxidación involucra la transferencia de electrones de los sulfuros al oxígeno, aceptando un electrón [13].

2.9.2.1 Reacciones de transferencia de carga en agua.

Las reacciones electroquímicas en la interfase metal-agua en ausencia de algunos reactivos surfactantes, se puede ver representada de manera general por [13]:



Donde M es un ion metálico divalente y S^- es un producto intermediario. Los iones metálicos se pueden hidrolizar de la siguiente forma:



Por otro lado, el ion metálico puede conseguir su grado más alto de oxidación.



Y el ion oxidado puede someterse a la hidrólisis.

El sulfuro intermedio, puede tener una serie de reacciones sucesivas a modo que forme el ion SO_4^{2-} . La primera reacción de oxidación que ocurre es la formación del sulfuro elemental.



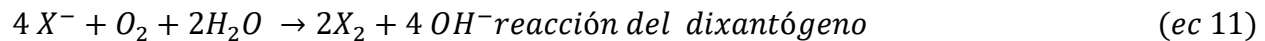
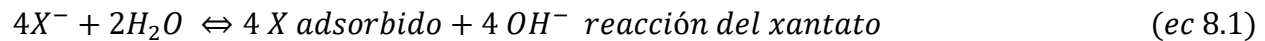
En donde la formación de las especies aniónicas sucesivas estará dada por la adsorción del ion Xantato debido a la adsorción de carga.



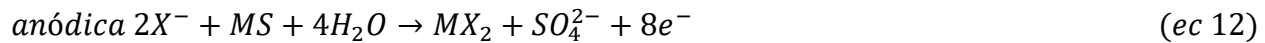
2.9.2.2 Reacciones de transferencia de carga con reactivos surfactantes.

Las reacciones electroquímicas más típicas, que involucran a los iones Xantato y Dixantógeno son [13]:

Reacción de oxidación por transferencia de carga



2.9.2.3 Reacciones de transferencia de carga involucrando colector y mineral



Estos mecanismos, implican tres consecuencias:

- En primera, las condiciones oxidantes favorecen la reacción con el colector del tipo Xantato.
- El principal aceptor de electrones produce iones OH^-
- El aumento del pH favorece la reacción inversa, lo cual produce la depresión de la flotación. Por ello es de suma importancia estar interactuando de manera constante con la regulación del pH a los valores establecidos, ya sea por la experimentación o basándose en la teoría.

Las reacciones de transferencia de carga corresponden a la definición electroquímica de potencial (E), lo cual está relacionado con la energía libre de Gibbs el cambio del proceso de las reacciones, esto está establecido de acuerdo con la ecuación 15.

$$\Delta G = -zFE \quad (ec\ 15)$$

Donde:

ΔG =energía libre de Gibbs

z = número de electrones transferidos por unidad de mol

F = constante de Faraday (96485.32 C/mol)

E =potencial electroquímico (Volts)

El potencial en el sistema reversible se conoce como potencial redox [13].

2.10 Principio de electroquímica básica

Las propiedades eléctricas que se mencionan con anterioridad se clasifican algunas veces como propiedades electroquímicas, pero se cree que es un poco engañoso, ya que el término electroquímico se invierte para los sistemas en los que se producen las reacciones de transferencia de electrones o de carga. Esto restringe a los minerales a conductores eléctricos, tal es el caso de los sulfuros [13].

2.10.1 Potencial de reposo.

Los sulfuros inmersos en agua forman un electrodo. Cuando estos son conectados con un segundo electrodo mediante un voltímetro en donde los valores de potencial son registrados de manera automática. Estos potenciales son el resultado de la siguiente reacción de oxidación entre la interfase mineral-agua.



Los electrones liberados de la reacción anterior son aceptados por un segundo electrodo en una reducción ó reacción catódica. El potencial medido es llamado potencial de reposo. La medición del potencial de reposo dependerá de la naturaleza de los dos electrodos.

El potencial de la reacción anódica es referido al potencial anódico y el potencial de la reacción catódica, es referido al potencial catódico.

Los electrodos de mineral son conocidos como electrodos de trabajo y el segundo electrodo empleado se conoce como electrodo de referencia. Los más empleados son el electrodo normal de hidrógeno (SHE), electrodo de calomelanos (SCE) y en caso de presenciarse una reacción de reducción se emplea el electrodo de Ag/AgCl. Por convención, el electrodo de referencia estándar es el electrodo SHE, el cual toma un valor de 0 [13].

El orden de los cuatro electrodos de sulfuros más comunes es:

pirita > pirrotita > calcopirita > galena

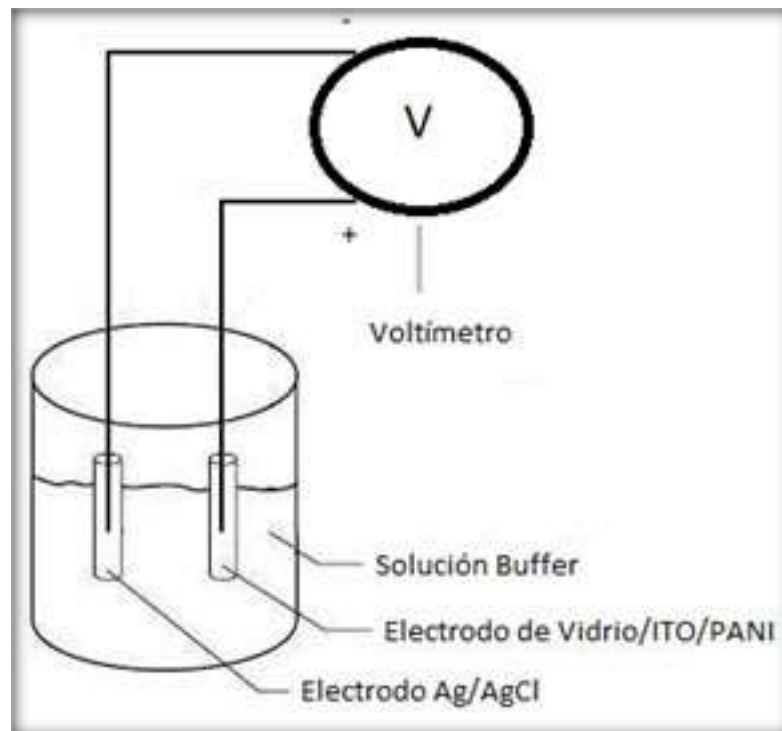


Figura 5 Esquema representativo de la medición del potencial de reposo en la superficie de un mineral. [6]

Utilizando el esquema de la figura 5, se puede emplear para determinar el valor de potencial en sistemas con diferentes pH, adición de colectores, aireación, etc. En donde los valores obtenidos, pueden ser referidos al potencial de reposo. Estrictamente, son potenciales mixtos, debido a que existen diferentes reacciones electroquímicas [13].

Tabla 4 Productos de interacción en minerales sulfurados con XEK [$6.25 \times 10^{-4} \text{M}$] a pH 7. (Potencial redox de oxidación del Dixantógeno es 0.13V) [13]

Mineral	Potencial Reposo V Vs SHE	Producto
Pirita	0.22	Dixantógeno
Arsenopirita	0.22	Dixantógeno
Pirrotita	0.21	Dixantógeno
Calcopirita	0.14	Dixantógeno
Covelita	0.05	Dixantógeno
Bornita	0.06	Metal Xantato
Galena	0.06	Metal Xantato

En la bibliografía, se encontraron diferentes valores de potenciales de reposo, en donde podemos observar los diferentes minerales sulfurados con su respectivo valor de potencial a una misma condición.

Tabla 5 Potencial de reposo de minerales sulfurados a pH 4 [13]

Mineral	Formula química	Potencial de reposo Vs SHE [V]
Pirita	FeS ₂	0.66
Marcasita	FeS ₂	0.63
Calcopirita	CuFeS ₂	0.56
Esfalerita	ZnS	0.46
Covelita	CuS	0.42
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	0.4
Pentlandita	NiFeS	0.35
Pirrotita	FeS	0.31
Calcosita	Cu ₂ S	0.31
Galena	PbS	0.28
Argentita	Ag ₂ S	0.28
Estibina	Sb ₂ S ₃	0.12
Molibdenita	MoS ₂	0.11
Heazlewoodita	Ni ₃ S ₂	-0.06

2.10.2 Potencial mixto.

El potencial de reposo asume que no hay otras reacciones llevándose a cabo durante un proceso electroquímico, pero esta situación no es real considerando la presencia del oxígeno. Esto es bastante factible, ya que en la superficie del mineral se dan reacciones de oxidación y al mismo tiempo reacciones de reducción.



Cuando se están dando estas reacciones a la vez en un mismo medio, se dice que se está produciendo una reacción del tipo redox. En donde, las mediciones que se están llevando a cabo de potencial corresponden al valor opuesto entre la corriente anódica y catódica [13].

2.10.3 Efectos negativos de la oxidación excesiva.

El oxígeno es en gran parte importante en los circuitos de flotación, ya que tiene interacción con el Xantato y los minerales sulfurados. Sin embargo, deben de existir las condiciones óptimas para que se pueda tener la oxidación de los minerales y se puedan flotar.

Existen dos posibilidades por la cual, un exceso de oxígeno en la pulpa puede causar efectos negativos en el proceso de flotación. Uno de ellos es la caída del surfactante empleado y la otra es la caída de la película hidrofóbica formada [13].

2.10.4 Interacción galvánica

Por naturaleza electroquímica, cuando dos minerales sulfurados entran en contacto entre ellos, existen interacciones electroquímicas o también es denominado “interacciones galvánicas”. Esto se da como resultado de la transferencia de electrones del mineral menos catódico al más catódico. El mineral menos catódico pierde electrones y así el sulfuro se oxida. Por ejemplo, si se hace interactuar un mineral de pirita con esfalerita, la pirita es menos catódica y sirve como un aceptor de electrones. Si se encuentran estos sulfuros inmersos en agua o un medio líquido, los electrones de la pirita reducen al

oxígeno en hidróxido y debido a esto, se estaría dando la formación de hidróxido ferroso sobre la superficie de la pirita.

Las interacciones galvánicas afectan la flotación de dos formas, la primera es por el efecto de la flotación de minerales asociados con uno o más minerales diferentes. Esto se ve principalmente con el mineral de pirita y la otra es con base a la cantidad de oxígeno disuelto en la pulpa de la celda de flotación.

En la flotación de plomo se tiene la presencia de la pirita, en donde la galena actúa como ánodo y la pirita como cátodo. Esto provoca que ocurran las reacciones redox, pasando de un sulfuro de plomo a la formación de sulfuro elemental y la reducción del oxígeno disuelto sirve para formar los iones hidroxilo. Es por lo que, en presencia de galena, la pirita flota de una manera muy significativa, incluso en presencia de mezcla de minerales sulfurados y en ausencia de algún colector [15].

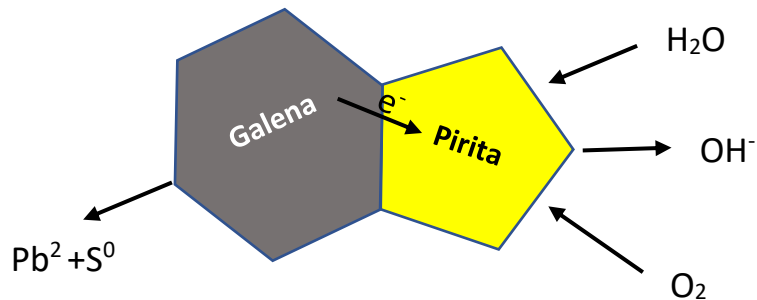


Figura 6 Esquema de la interacción galvánica entre pirita y galena [6]

3 Desarrollo Experimental

En este capítulo, se aborda todo lo relacionado al trabajo experimental que fue necesario emplear para poder realizar el tema descrito en esta obra. Los cuales se enuncian a continuación en la figura 7 y posteriormente se detalla en el resto del capítulo.

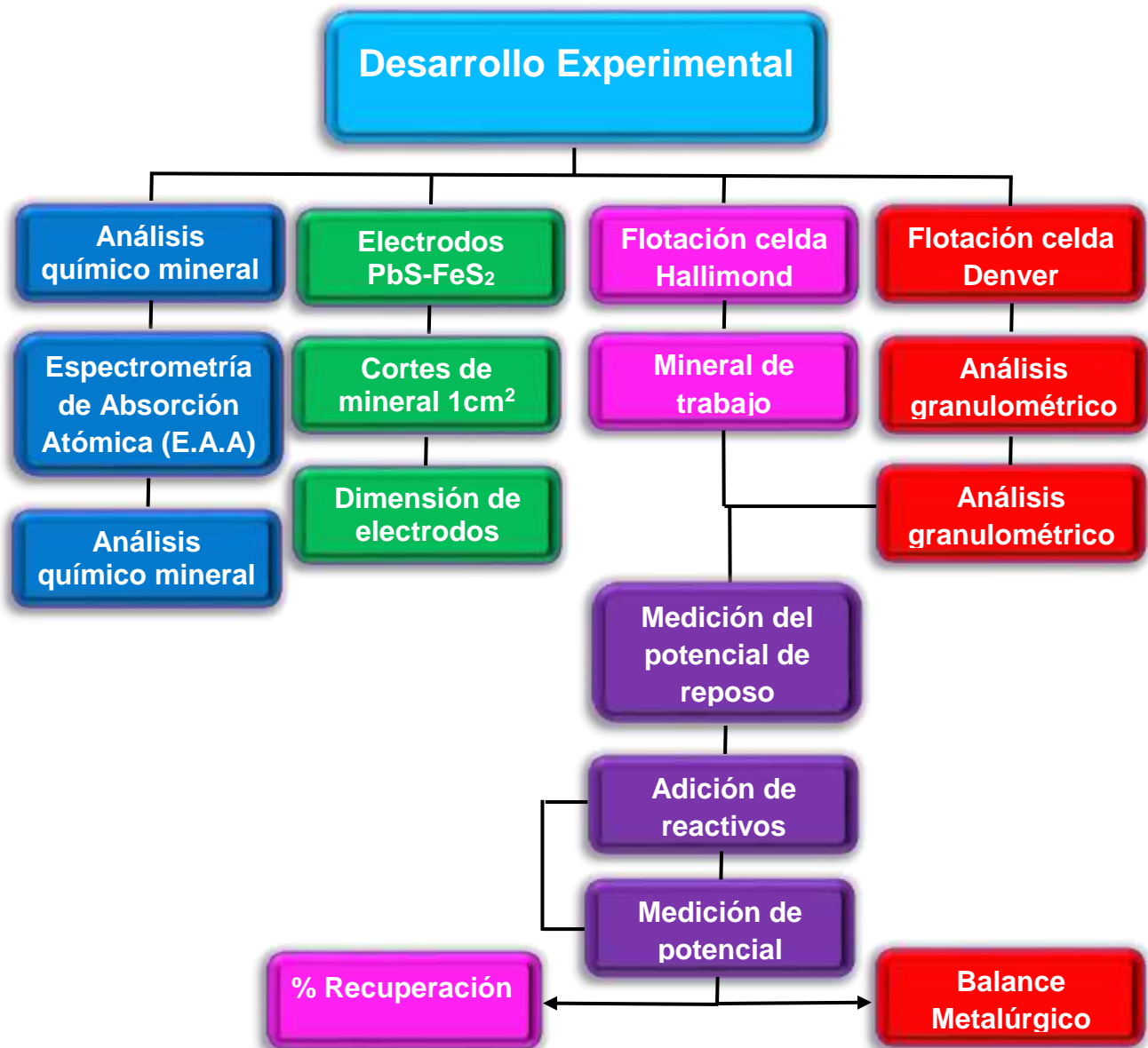


Figura 7 Diagrama representativo de la secuencia de la metodología experimental.

3.1 Análisis químico de mineral.

Para poder determinar la pureza del mineral con el que se trabajó, se hizo la conminución del mineral tanto de pirita como de galena a tamaño de partícula menor de $149\mu\text{m}$, el cual se analizó mediante un equipo de Espectrometría de Absorción Atómica (E.A.A) Analyst 400PerkinElmer ver figura 8).



Figura 8 Espectroscopio de Absorción Atómica (E.A.A) [40]

Para realizar el análisis de este mineral, se hizo una digestión con ácido nítrico en una relación de 1:1 con agua. Dicho lo anterior, se agregó en un vaso de precipitados 10mL de ácido y la misma porción de agua. Posteriormente, se hizo un proceso de aceleración de reacción de disolución mediante una parrilla que pudo suministrar temperatura (60°C) durante 24 horas. Cuando se consiguió la digestión total del mineral, se hizo una disolución de la solución digerida a 100mL para analizar el porcentaje en peso de cada elemento de interés (en este caso fue el plomo y hierro) mediante el E.A.A. en el laboratorio de análisis químico del edificio D en el departamento de Metalurgia.

3.2 Electrodo PbS-FeS₂

Como segundo punto de la experimentación, se elaboraron electrodos de pirita y galena empleando porciones de mineral que faciliten su manejo, tal como se puede ver en la figura 9 de lado izquierdo. Sin embargo, los electrodos que se realizaron tienen una porción de mineral de 1cm² de superficie uniforme. Lo cual facilitó las mediciones de potencial en los circuitos de flotación de celda Hallimond.

El mineral fue dimensionado con ayuda de una cortadora de precisión, disco de diamante (ver figura 13). Una vez conseguidas las dimensiones del mineral, se prosiguió con la elaboración de los electrodos (ver figura 10).



Figura 9 Muestra de mano de mineral de pirita antes y después de su tratamiento. .

Tanto la pirita como la galena quedaron con una superficie de unidad de área y posteriormente, fueron montadas en moldes circulares para poder verter en ellas resina epóxica que ayudara a formar los electrodos con los cuales se hicieron las mediciones de potencial (pirita y galena Vs SHE).



Figura 10 Porciones de mineral con superficie de 1 cm² para poder formar los electrodos de mineral de pirita y galena.

Para poder realizar los electrodos de mineral, se unieron a un cable de cobre mediante pintura de grafito. Esto con la finalidad de que se tuviera un contacto directo; libre de alguna impureza o resina sobre su superficie, con lo anterior se evita tener lecturas de potencial erróneas (ver figura 11-12).

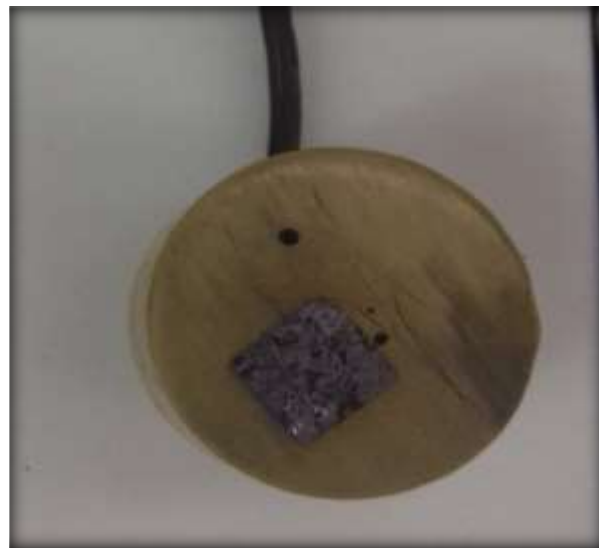


Figura 11 Electrodo de Galena montado sobre resina epóxica

A continuación, se muestra el electrodo de Pirita, al cual se redujo sus dimensiones para poder introducirlo a la celda Hallimond



Figura 12 Electrodo de Pirita montado sobre resina epóxica.



Figura 13 Cortadora de precisión de disco de diamante marca BUEHLER modelo IsoMet 1000

3.3 Flotación vía celda Hallimond

Para poder realizar la flotación en este tipo de celda, se realizó la conminución de las porciones de mineral proporcionados en el laboratorio de procesamiento de minerales por separado (mineral de pirita y galena). Esto con la finalidad de no tener cierta contaminación al momento de estar tratando los minerales.

En un mortero, se comenzó con la trituración del mineral de alta pureza y posteriormente fue pasado por un juego de mallas que ayudarán a clasificar los tamaños obtenidos. Con esto se hizo la separación de mineral que fue retenido en malla 200 para poder hacer las pruebas de flotación primeramente con el mineral de Galena y posteriormente hacer el estudio correspondiente con el mineral de Pirita. (ver figura 14)



Figura 14 Mineral de Pirita siendo triturado en un mortero

Una vez obtenido el mineral a tamaño de 200 mallas (74 μm), ver figura 15, se prosiguió a pesar muestras de mineral para realizar las pruebas.



Figura 15 Mineral de Pirita retenido en malla 200

3.3.1 Matriz de experimentación

Para poder realizar el tema de estudio, fue necesario guiarse en una secuencia de experimentos de acuerdo con una matriz de experimentación, la cual se muestra a continuación:

Tabla 6 Matriz de experimentación para hacer las mediciones de potencial de acuerdo con las diferentes condiciones que se presentan

pH	Prueba	Reactivo	Potencial (mV) Vs H ₂		XEK [M].	CuSO ₄ [M].	T5 ppm
			Pirita	Galena			
6	1	XEK	✓	✓	1.5×10^{-4}	-	-
	2	XEK/T5 10ppm	✓	✓	1.5×10^{-4}	-	10
7	3	XEK/T5 15ppm	✓	✓	1.5×10^{-4}	-	15
	4	XEK/T520ppm	✓	✓	1.5×10^{-4}	-	20
8	5	XEK/T5 10ppm/CuSO ₄	✓	✓	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	10
	6	XEK/T5 15ppm/CuSO ₄	✓	✓	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	15
9	7	XEK/T520ppm /CuSO ₄	✓	✓		1.5×10^{-4}	20
	8	T510ppm	✓	✓	-	-	10
9.5	9	T515ppm	✓	✓	-	-	15
10.5	10	T520ppm	✓	✓	-	-	20

3.3.2 Preparación de reactivos

Para poder llevar a cabo las diferentes pruebas con base a la matriz de experimentación; con ayuda de una balanza analítica se procedió a pesar la cantidad necesaria para tener la concentración de 1.5×10^{-4} M de los diferentes reactivos que se deben emplear para la flotación de Pirita y Galena.

La concentración de los reactivos fue determinada de acuerdo con estudios previos realizados en el laboratorio de procesamiento de minerales acerca de la Concentración Micelar Crítica (CMC), la cual nos dice la capacidad máxima que se requiere de cualquier reactivo para poder flotar o recuperar un valor máximo de mineral, sin que este varíe de manera considerable al aumentar su concentración.

3.3.2.1 Depresor

De acuerdo con la tabla 6, se realizaron pruebas donde se necesitó tener concentraciones de 10, 15 y 20 ppm. Para poder determinar estas concentraciones se midió el volumen de la celda aproximado con ayuda de una probeta, el cual resultó de 122 mL.

Una vez determinadas las cantidades de quebracho necesaria para realizar las pruebas, se prosiguió a pesar el quebracho con ayuda de una balanza analítica modelo Pioneer, (marca OHAUS). Se emplearon diferentes recipientes para pesar las cantidades indicadas anteriormente. (ver figura 16).

El uso de depresor de acuerdo con la tabla 6 es para las pruebas de pH 6 -10.5 .



Figura 16 Depresor empleado para las pruebas de flotación

3.3.2.2 Colector

El colector empleado para realizar las pruebas de flotación fue Xantato Etilico de Potasio(XEK). El cual estaba a una concentración de $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$.

Para pesar la cantidad de XEK, se empleó una balanza analítica. La cual fue colocada en diferentes contenedores para una prueba en específico. (ver figura17)

De acuerdo con la tabla 6, el uso de colector fue necesario para las pruebas 1 a 6 a los diferentes valores de pH marcados. (ver apartado 8.1 anexo II)



Figura 17 Reactivo empleado como colector para la flotación

3.3.2.3 Activador

Se empleó CuSO_4 hidratado con doce moléculas de agua como activador de la esfalerita en los procesos de flotación hechos en este trabajo.

Una vez pesada la cantidad de activador, se pesó en una balanza analítica y se adicionó a las pruebas 5,6 y 7 a los diferentes valores de pH mostrados en la tabla 6.(ver figura 18). (consultar anexo II apartado 8.1)



Figura 18 Reactivo empleado como activador para flotación

3.3.2.4 Espumante

El espumante que se empleo fue MIBC (metil isobutil carbinol). Al cual se adicionó una cantidad de 2mL por cada prueba realizada (ver tabla 6) con ayuda de un gotero especial para este tipo de reactivo. (ver figura 19)



Figura 19 Reactivo empleado como espumante para flotación

3.3.3 Montaje de Celda Hallimond

Para poder realizar las pruebas, se usó de una celda de vidrio (Celda Hallimond), la cual se montó sobre una base especial. El empleo de esta celda requiere de diferentes aditamentos que son necesarios para su funcionamiento.

La celda está compuesta de diferentes partes que ayudan a tener una micro flotación de acuerdo con los estudios requeridos. (ver figura 20).

- A) Electrodo de mineral
- B) Contenedor de mineral flotado (cabeza)
- C) Homogenización de mineral
- D) Filtro poroso
- E) Conducto para aireación de celda
- F) Contenedor de mineral no flotado (colas)
- G) Parrilla de agitación



Figura 20 Montaje de celda Hallimond empleada para las pruebas de flotación de pirita y galena.

Una vez que se encuentra instalada la celda Hallimond, se prosiguió a realizar todas las conexiones que son necesarias para poder realizar las pruebas de flotación y a su vez se tengas las mediciones de potencial con ayuda de un multímetro (marca Trupper) ver figura 22

Para realizar las conexiones de los electrodos al multímetro, se emplearon cables caimán y un electrodo de referencia para poder reportar los valores de potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno.

Para poder realizar la aireación por medio del conducto de la celda, se empleó una toma de aire controlada con ayuda de una compresora (ver fig. 21).



Figura 21 Compresora empleada para las pruebas de flotación en celda Hallimond

3.3.4 Adición de reactivos de flotación.

Para la adición de reactivos, fue necesario emplear la tabla 6 para conocer la secuencia en la que se agregó cada uno.

Primeramente, se debe de hacer una aireación correspondiente a dos minutos, durante los cuales se estarán haciendo mediciones de potencial.

Tabla 7 Secuencia de adición de reactivos y tiempo de acondicionamiento.

Reactivo	Tiempo de adición (min)	Tiempo de acondicionamiento (min)
Aireación	0	2
Depresor (T5)	2	2
Colector (XEK)	4	1
Activador	5	1
Espumante (MIBC)	6	1
Flotación	7	1

De acuerdo con la tabla 7, el tiempo total de la adición de los diferentes reactivos es de siete minutos y el total empleado es de ocho minutos. Sin embargo, la adición de los reactivos dependerá como se mencionó anteriormente, del experimento que se esté realizando (ver tabla 6).

Para los experimentos en donde solo lleva depresor o colector, se debe de respetar el tiempo total empleado para poder realizar la flotación de los reactivos. Esto para poder mantener constante la variable tiempo de acondicionamiento de los demás experimentos. Por ejemplo, para el depresor de debe de agregar al minuto 2 y posteriormente dejarlo homogenizando cinco minutos más previos a su minuto de flotación y para el colector se agrega hasta el minuto 3 y al igual se mantiene el tiempo total de flotación.

3.3.5 Medición de potencial

Las mediciones de potencial fueron realizadas al adicionar el mineral con el electrolito, con ello se ve el potencial de reposo y se hacen diferentes mediciones hasta que se tenga el valor de potencial estable.

Posteriormente, se registraron de tres a cinco mediciones de potencial cada que se hizo la adición de algún reactivo hasta que terminara el tiempo de flotación. Las medidas del potencial se efectuaron con ayuda de un multímetro de la marca Trupper (Modelo MUT-39, ver figura 22)



Figura 22 Multímetro empleado para la medición de potencial en los procesos de flotación de celda Hallimond y Denver.

3.3.6 Recuperación del mineral flotado

Una vez que se termina el tiempo de la micro flotación, se procede con la recuperación de la cabeza y cola de cada corrida realizada. El mineral recuperado es colocado en vasos de precipitado para posteriormente filtrarlos al vacío con ayuda de un matraz Kitasato y un embudo *Büchner* (ver figura 23)



Figura 23 Matraz Kitasato con embudo Büchner empleado para filtrar el mineral recuperado.

Para filtrar, se emplearon círculos hechos con papel filtro para su posterior tratamiento y puestos a secar para determinar el porcentaje de recuperación de mineral. Lo cual fue colocado sobre la balanza analítica para que por diferencia de pesos se determinara el porcentaje de recuperación. (ver figura 24-25).



Figura 24 Charola con mineral recuperado y secado al vacío

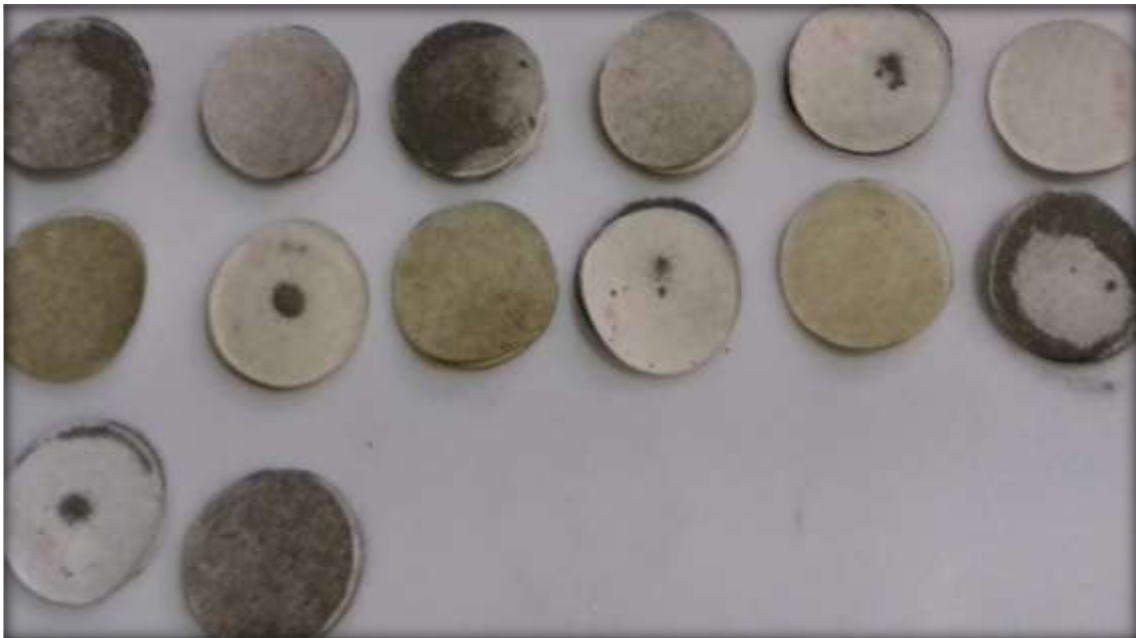


Figura 25 Charola con mineral recuperado (pirita) y filtrado al vacío

3.4 Flotación vía Celda Denver

La flotación se realizó mediante la Celda Denver después de tener las condiciones a las cuales se tuvo las condiciones más óptimas para una buena flotación de Pb-Zn. En el cual se empleó un mineral polimetálico con presencia de diferentes sulfuros, este mineral lo podemos observar en la figura 26.



Figura 26 Mineral empleado para las flotaciones en Celda Denver.

3.4.1 Preparación de mineral

Para poder hacer las mediciones de flotación en la Celda Denver, se realizaron diferentes pruebas las cuales se enuncian a continuación.

- a) Molienda
- b) Análisis granulométrico
- c) Determinación del tamaño de liberación de partícula
- d) Determinación de % de sólidos en peso
- e) Adición de reactivos
- f) Tratamiento de muestras flotadas

3.4.1.1 Molienda

El mineral con el que se trabajó fue proporcionado por el laboratorio de procesamiento de minerales del cual se tomaron muestras que se homogenizaron para realizar el análisis granulométrico y el tamaño de liberación de partícula.

3.4.1.2 Análisis granulométrico

Para realizar este análisis, fue necesario hacer la selección de mallas para la clasificación del mineral trabajado.

Una vez que se realizó la selección de las mallas, se colocó en un Ro Tap (ver figura 27), en el cual se dejó por un tiempo de 20 minutos. Al paso del tiempo, se pesó la cantidad de mineral retenido en cada malla y se procedió a realizar una distribución del mineral clasificado. Se determinó a cuál valor se tiene el 80% de mineral acumulado en forma negativa para poder trabajar con este mineral bajo esas condiciones.



Figura 27 Ro Tap empleado para la clasificación del mineral

3.4.1.3 Determinación de tamaño de liberación de partícula

Después de haber realizado el análisis granulométrico, de cada una de las mallas se toma una pequeña fracción del mineral y se colocó en un microscopio petrográfico para su observación. Esto con el fin de ver el tamaño al cual se encuentra la liberación de partícula y sobre todo se esté trabajando bajo esas condiciones a las cuales estaremos asegurando una buena recuperación de mineral. (ver figura 28).



Figura 28 Fracciones de mineral completamente liberado a un tamaño de 106 μ m.

3.4.1.4 Determinación de porcentaje de sólidos en peso

Para la determinación del % de sólidos en peso, se recurrió a la siguiente expresión que nos indica la cantidad de mineral que se debe adicionar a la celda para tener un 18% de sólidos en 1.1L de agua, lo cual es la capacidad de la celda trabajada.

$$\text{peso en gramos mineral} = - \frac{\left(\% \frac{S}{W}\right) X (Vc)}{\% \frac{S}{W} - 100} \quad (\text{ec } 18)$$

$$\text{peso en gramos de mineral} = - \frac{\left(18\% \frac{S}{W}\right) X (1.1L)}{18\% \frac{S}{W} - 100} = 241.46 \text{gramos} \quad (\text{ec } 18.1)$$

Esta cantidad de mineral fue pesada con ayuda de una báscula OHAUS (Scout-Pro) y posteriormente almacenada para su posterior uso al momento de hacer las pruebas de flotación. (Ver figura 29).



Figura 29 Mineral pesado en bascula OHAUS

3.4.1.5 Adición de reactivos.

La adición de reactivos dependerá de las condiciones a las cuales se haya encontrado mejor recuperación de mineral. Una vez establecido lo anterior, se sigue la metodología de los tiempos de adición de reactivos (ver tabla 7) para los tiempos de acondicionamiento de los mismos.

Al igual que en celda Hallimond se hace la aireación del mineral por dos minutos y posterior a ello se prosigue con la adición de los reactivos. En celda Hallimond, se tenía el pH controlado mediante el empleo de soluciones Buffer, sin embargo, en celda Denver se deben de estar empleando modificadores de pH, los cuales ayudan a tener una regulación del mismo a valores específicos para la flotación selectiva de algún mineral, en este caso la galena y la esfalerita.

Los reguladores empleados, fueron tales que tuviesen presencia de algún ion común, para los valores menos básicos se empleó H_2SO_4 y para los valores de potencial más básicos se adiciono NaOH.

Para la flotación de esfalerita, se debe incrementar el valor de pH con NaOH y una vez que se ajusta al valor requerido, se debe adicionar el activador y posteriormente se agrega un poco de espumante para la recuperación de este mineral.

3.4.1.6 Tratamiento de muestras flotadas.

Una vez que se tiene la preparación de todos los reactivos, se debe emplear todas las conexiones y el montaje de todos los equipos necesarios para poder realizar las mediciones de potencial, pH y la adición de los reactivos.

Al momento que se da la adición del mineral a la celda, se hace las mediciones tanto de potencial como de pH y posteriormente se comienzan con las recuperaciones de mineral (primeramente, galena y después la esfalerita).



Figura 30 Celda de flotación Denver con los aditamentos necesarios para realizar las mediciones de potencial y pH

En la figura 30 se puede ver el montaje de la celda de flotación Denver con la cual se hicieron las mediciones de potencial, en ella se observó la charola azul en la cual se colocó el mineral flotado de manera selectiva para posteriormente filtrarlo y secarlo para su análisis químico.

En la figura 31, se puede apreciar el mineral flotado (galena), el cual debe secarse de manera completa a modo que se puedan obtener muestras representativas de 1g para poder analizarlo mediante Espectrometría de Absorción Atómica.

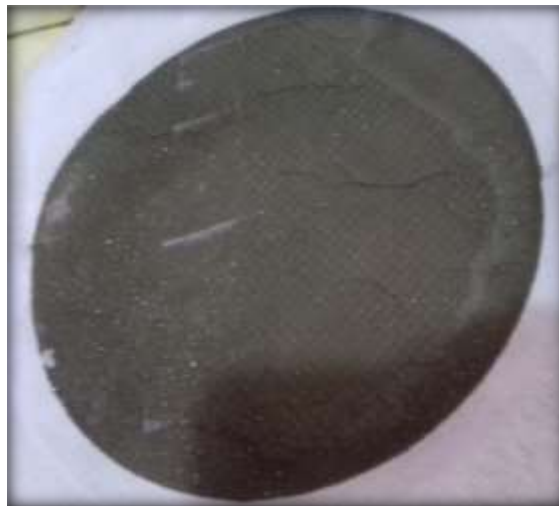


Figura 31 Galena recuperada del proceso de flotación para su posterior análisis químico

En la figura 32, se muestra el mineral recuperado del proceso de flotación de esfalerita en unas de las pruebas realizadas. Al igual que la galena, después de ser secada se debe preparar una muestra representativa para su posterior análisis químico.

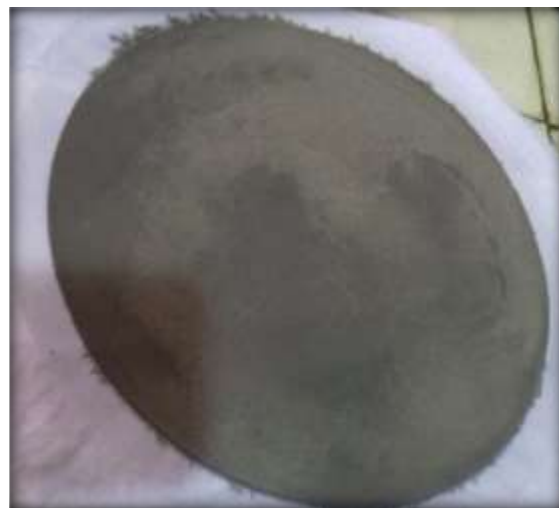


Figura 32 Galena recuperada del proceso de flotación para su posterior análisis químico

Una vez secadas las muestras y preparadas para su análisis, se mandaron al laboratorio de análisis químico y las muestras fueron leídas por Espectrometría de Absorción Atómica.

En el Análisis de Espectrometría de Absorción Atómica, se analizó elementos de interés como lo fueron hierro, plomo y zinc. Esto con la finalidad de tener las leyes que estaría teniendo nuestro mineral flotado. Posterior a ello, se determinó mediante un balance metalúrgico la cantidad de mineral recuperado y con ello ver los efectos de los reactivos empleados.

Capítulo 4.

4 Resultados y análisis de resultados

De las pruebas realizadas, mencionadas con anterioridad en la metodología experimental, primeramente, se tiene la determinación de la pureza del mineral mediante Espectrometría de Absorción Atómica, posteriormente se tiene algunos valores que se tienen de los electrodos elaborados en este trabajo y finalmente las pruebas realizadas en celda Hallimond y celda Denver con sus respectivos balances metalúrgicos. Todo lo anterior relacionado a la comparación de los potenciales de reposo con los valores de potencial de flotación de las diferentes pruebas realizadas.

4.1 Análisis químico de mineral empleado

Los minerales utilizados para armar los electrodos corresponden a galena y pirita, los cuales fueron analizados mediante Espectrometría de Absorción Atómica. Esta técnica arrojó los siguientes resultados (ver tabla 8).

Tabla 8 Pureza de mineral empleado, lo cual fue determinado mediante E.A.A

Mineral	Pureza experimental	Pureza Teórica
Pirita	43.59	46.55
Galena	80.76	86.67

Con base a los valores obtenidos, se puede asegurar que se trabajó con mineral de alta pureza. Para realizar el análisis químico se usó mineral el cual corresponde a malla 200 con tamaño de $74\mu m$.

4.2 Electrodo de PbS-FeS₂

Los electrodos de mineral puro fueron dimensionados a cierto diámetro con la finalidad de introducirlos al interior de la celda Hallimond. En ella, se hicieron mediciones correspondientes a las pruebas de esta celda y posteriormente las mediciones de potencial en celda Denver.

Los valores de potencial oscilan en el rango de 70-300mV y de acuerdo con lo revisado en la bibliografía, se tiene que ambos minerales a un pH de 7 con presencia de XEK a una concentración de 6.25×10^{-4} (ver tabla 4) tienen interacción del mineral de pirita y galena de acuerdo con el medio en el que son manejados. En este caso, se trabajó con una concentración inferior (1.5×10^{-4}) debido a los estudios de CMC que han sido desarrollados en el laboratorio de la materia de flotación. Dicho lo anterior, si se revisa la tabla 13 de este documento se puede ver que por parte de la pirita y la galena, existe la formación del Dixantógeno, el cual es responsable de la formación de una película hidrófoba y por consiguiente, se dé la flotación de estos minerales por separado en la celda Hallimond, sin embargo, estos valores de potencial se monitorearon para poder evaluar y sobre limitar las condiciones a las que se flotó el mineral de galena y esfalerita en el circuito de flotación Pb-Zn en celda Denver.

Para poder referir los valores de potencial medidos en cada una de las celdas y sobre todo observar los tipos de interacción que se presentaron en la experimentación de cada una de las pruebas, fue necesario apoyarse de los diagramas de especiación o también conocidos como diagramas de Pourbaix, los cuales brindan información importante respecto a las zonas de interacción en los circuitos de flotación de casi cualquier mineral estudiado y sobre todo la estabilidad de las especies formadas sobre las superficie de los minerales. En estos diagramas se reflejan principalmente tres zonas de interacción de cualquier mineral inmerso en un medio, los cuales son denominados zona de pasivación, corrosión e inmunidad.

Los diagramas empleados en este trabajo son referidos a los minerales de pirita y galena en interacción con diferentes reactivos de flotación, en donde se puede hacer inferencias del comportamiento de cada mineral por separado o como es el caso de la mezcla de diferentes minerales que se encuentran en una mena polimetálica. Como se mencionó

con anterioridad, el proceso de flotación es solamente un proceso de separación física con diferentes fenómenos sobre la superficie de cada uno de los minerales y por ello se puede manipular el carácter hidrófobo o hidrofílico de cada mineral.

4.3 Resultados en Celda Hallimond

Como se mencionó con anterioridad para las pruebas en la Celda Hallimond, se trabajó con mineral de $74\mu\text{m}$.y en cada muestra se empleó un gramo de mineral para cada prueba respectivamente. En todas las pruebas realizadas, se hizo la medición del potencial con ayuda del multímetro y cerrando el circuito con un electrodo de referencia y los electrodos de trabajo que fueron construidos con mineral de pirita y galena.

Al inicio de cada prueba, se hizo la medición de los valores de potencial de reposo con el propósito de ver el efecto que tiene la variación del pH sobre el potencial de reposo.

En la figura 33, se puede observar que los valores de potencial del electrodo de galena en comparación con los valores de potencial de pirita son de carácter más anódicos. Esta figura se elaboró con apoyo de la tabla 9 que se muestra más adelante.

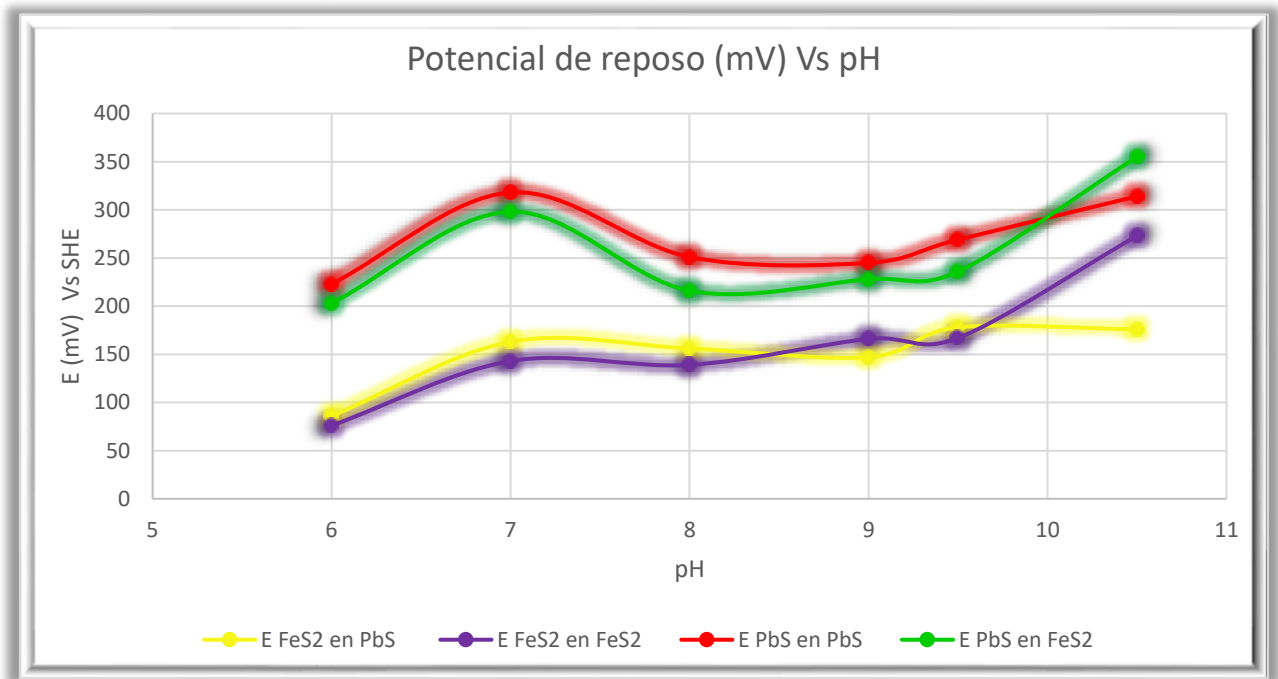


Figura 33 Comparación del potencial de reposo a distintos valores de pH. (**E FeS₂ en PbS**) = potencial con electrodo de pirita en concentrado de galena. (**E PbS en PbS**) = potencial de galena en concentrado de galena. De esta manera, se leen las demás nomenclaturas que se enlistan en esta figura.

Sin embargo, ambas especies se están oxidando en su superficie debido a la interacción en su interfase de metal-electrolito.

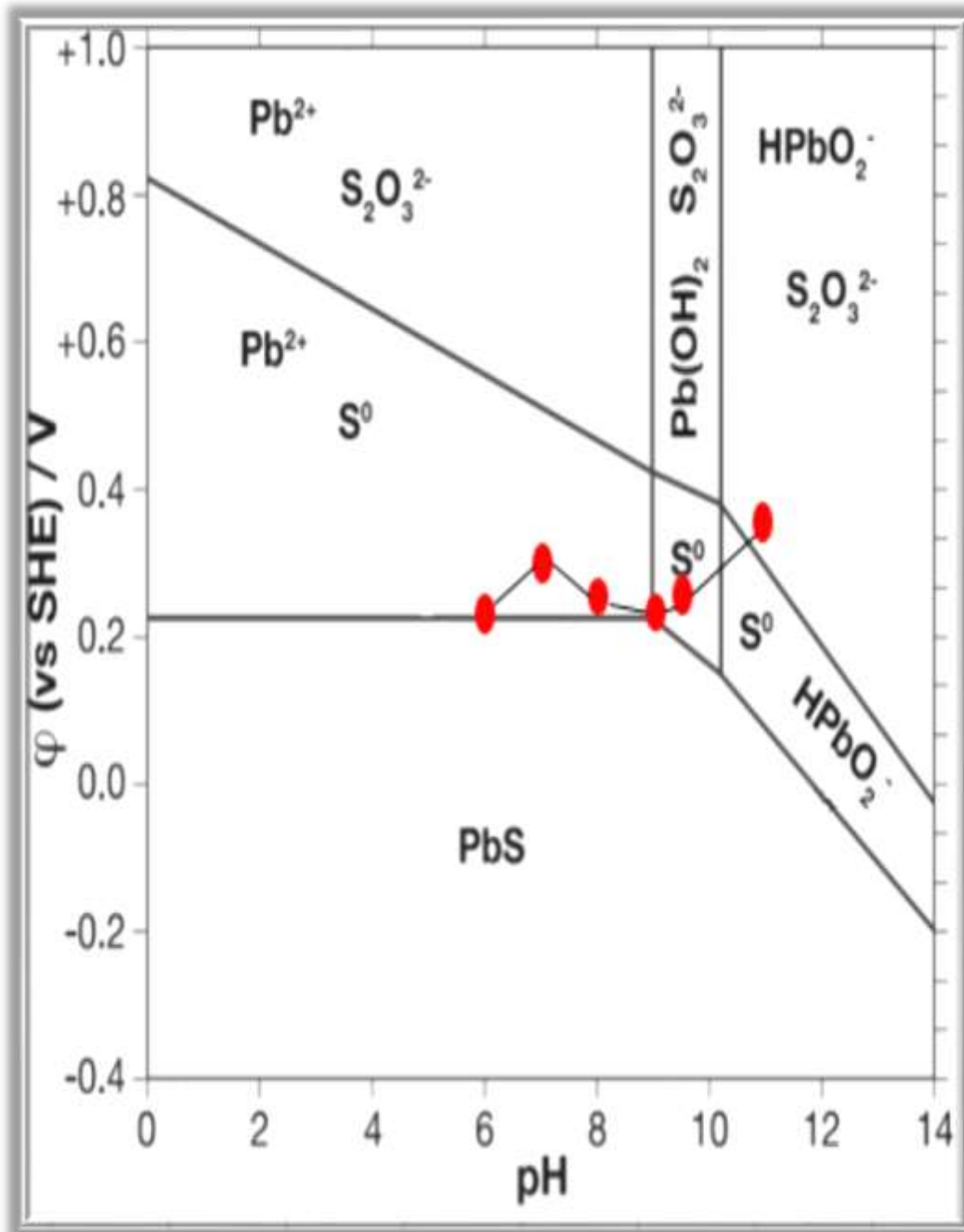


Figura 34 Diagrama Eh-pH PbS-H₂O, se puede observar la variación del pH conforme aumenta la alcalinidad (ver tabla 9) [16].

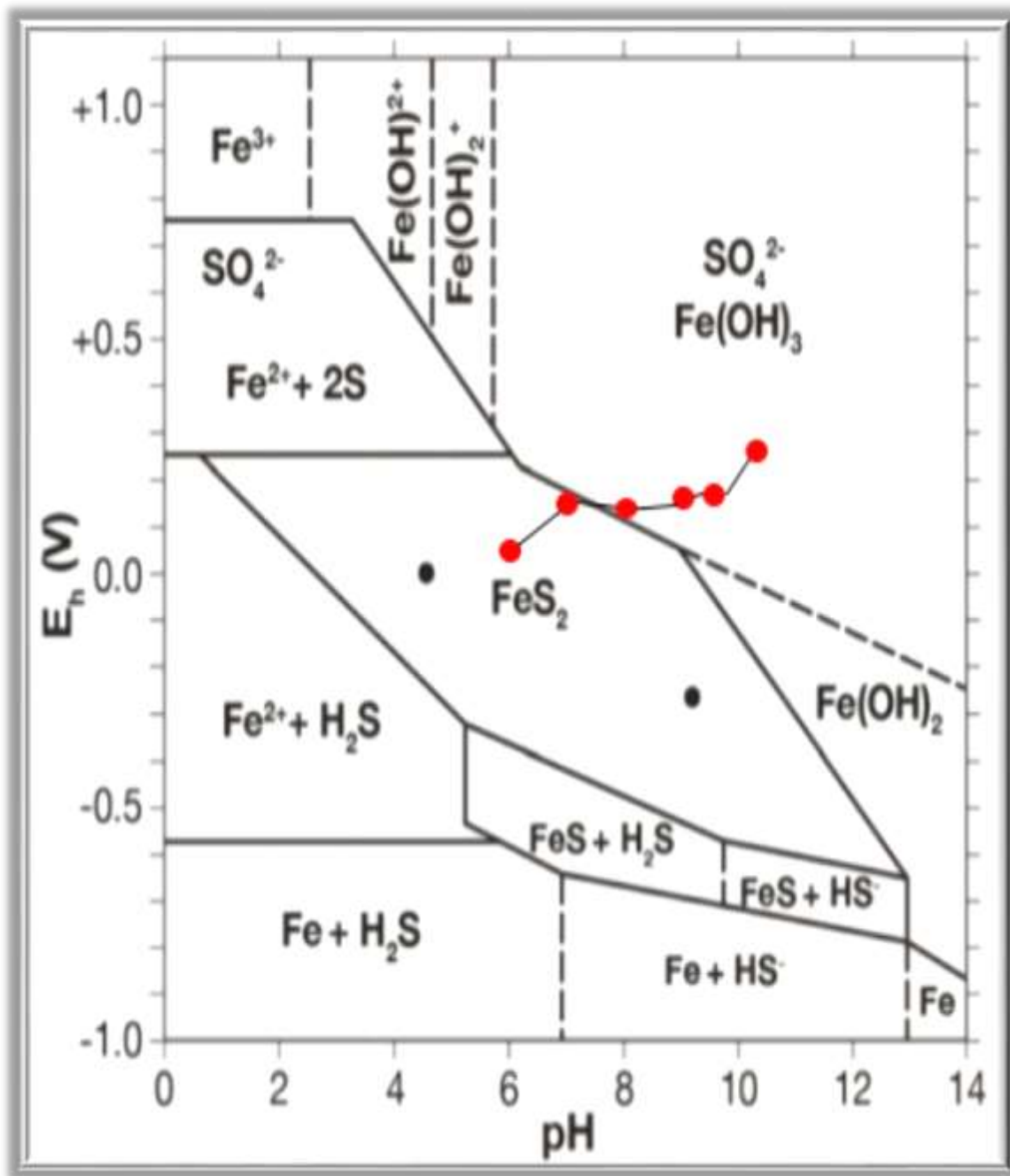
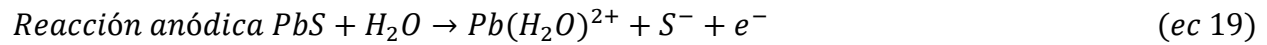


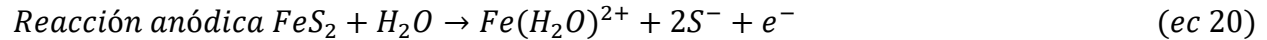
Figura 35 Diagrama Eh-pH $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$, se puede observar la variación del pH conforme aumenta la alcalinidad (Ver tabla 9) [16]

De acuerdo con la figura 33, se puede ver que los valores de potencial de galena y pirita están formando las especies que se ven a continuación

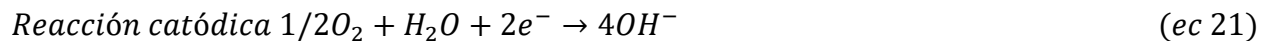
Reacción anódica de Galena



Reacción anódica de Pirita



En ambos casos se está dando la reducción del Oxígeno, lo cual se puede ver ejemplificado a continuación. Lo cual provoca ciertas modificaciones en el pH.



Posterior al primer equilibrio que sufren las especies, se empieza a dar la oxidación del ion S^- , en el caso de la galena, experimenta una oxidación para darse la formación de azufre elemental y por parte de la pirita, se da la formación del ion sulfato por la oxidación del ion sulfuro.

Al momento de hacer las mediciones de potencial con el electrodo de pirita en mineral de galena y viceversa, el potencial de pirita en galena disminuye aproximadamente 20mV en el intervalo de pH 6-8 y por el contrario el potencial de galena en pirita disminuye esos 20mV, teniendo la caída más grande justo a pH 8.

Sin embargo, a partir de pH 8 se comienza a invertir el carácter catódico de la galena, teniendo como consecuencia un comportamiento anódico por parte de esta y la pirita se vuelve con carácter catódico.

Con lo anterior se podría decir que se demuestra la interacción galvánica que sufren los minerales, teniendo como variable la influencia del pH y como respuesta a esto exista mayor estabilidad del mineral a determinado rango de pH.

En la figura 34, se observa la evolución del valor de potencial en el mineral de galena, en la cual se da la formación del azufre elemental por el aumento de alcalinidad al estar en medio acuoso, sin embargo, se puede ver de acuerdo con los valores de potencial que la Galena no se encuentra como mineral estable al entrar en contacto en agua, ya

que se puede observar que se tienen en solución las especies señaladas en la figura anterior.

En la figura 35, con las mediciones de potencial realizadas, se observa que de pH 6 - 8 se tiene como especie estable a la pirita, sin embargo, conforme incrementa el pH se tiene la formación del hidróxido de hierro al haber una oxidación de la pirita.

Tabla 9 Valores de potencial de reposo (mV Vs SHE) en pruebas iniciales de Celda Hallimond

Potencial de reposo mV Vs SHE				
GALENA		PIRITA		
Potencial de reposo				
pH	E Pirita	E Galena	E Pirita	E Galena
6	86	223	76	203
7	163	318	143	298
8	156	251	139	216
9	147	245	166	228
9.5	178	269	167	236
10.5	176	314	273	355

Al momento de realizar las pruebas de flotación en Celda Hallimond, se hicieron diferentes pruebas con el fin de ver el efecto de la concentración de depresor con ambos minerales sobre el valor de potencial, esto se hizo debido a que en la flotación de minerales sulfurados se tiene al fierro como impureza, lo cual disminuye el grado de recuperación de mineral de interés.

Si se logra disminuir la recuperación de fierro en las flotaciones de plomo y después en zinc, se pueden tener mejores recuperaciones de buen grado.

Tabla 10 Valores de potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) en flotación de mineral con presencia de depresor a una concentración de 10ppm.

10ppm				
Galena		Pirita		
pH	E Pirita	E Galena	E Pirita	E Galena
6	187	204	35	197
7	180	234	120	311
8	113	220	77	174
9	129	209	126	204
9.5	125	209	113	178
10.5	167	298	234	302

Tabla 11 Valores de potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) en flotación de mineral con presencia de depresor a una concentración de 15ppm.

15ppm				
Galena		Pirita		
pH	E Pirita	E Galena	E Pirita	E Galena
6	180	186	29	186
7	173	222	160	321
8	120	211	92	169
9	129	224	135	204
9.5	115	198	130	201
10.5	174	292	241	296

Tabla 12 Valores de potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) en flotación de mineral con presencia de depresor a una concentración de 20ppm.

20ppm				
Galena		Pirita		
pH	E Pirita	E Galena	E Pirita	E Galena
6	194	164	33	193
7	174	224	151	308
8	114	214	79	166
9	138	222	130	193
9.5	120	199	135	226
10.5	182	295	237	300

De acuerdo con las tablas 10 a 12 se elaboró la figura 36 la cual describe los valores de potencial al aumentar la concentración de depresor.

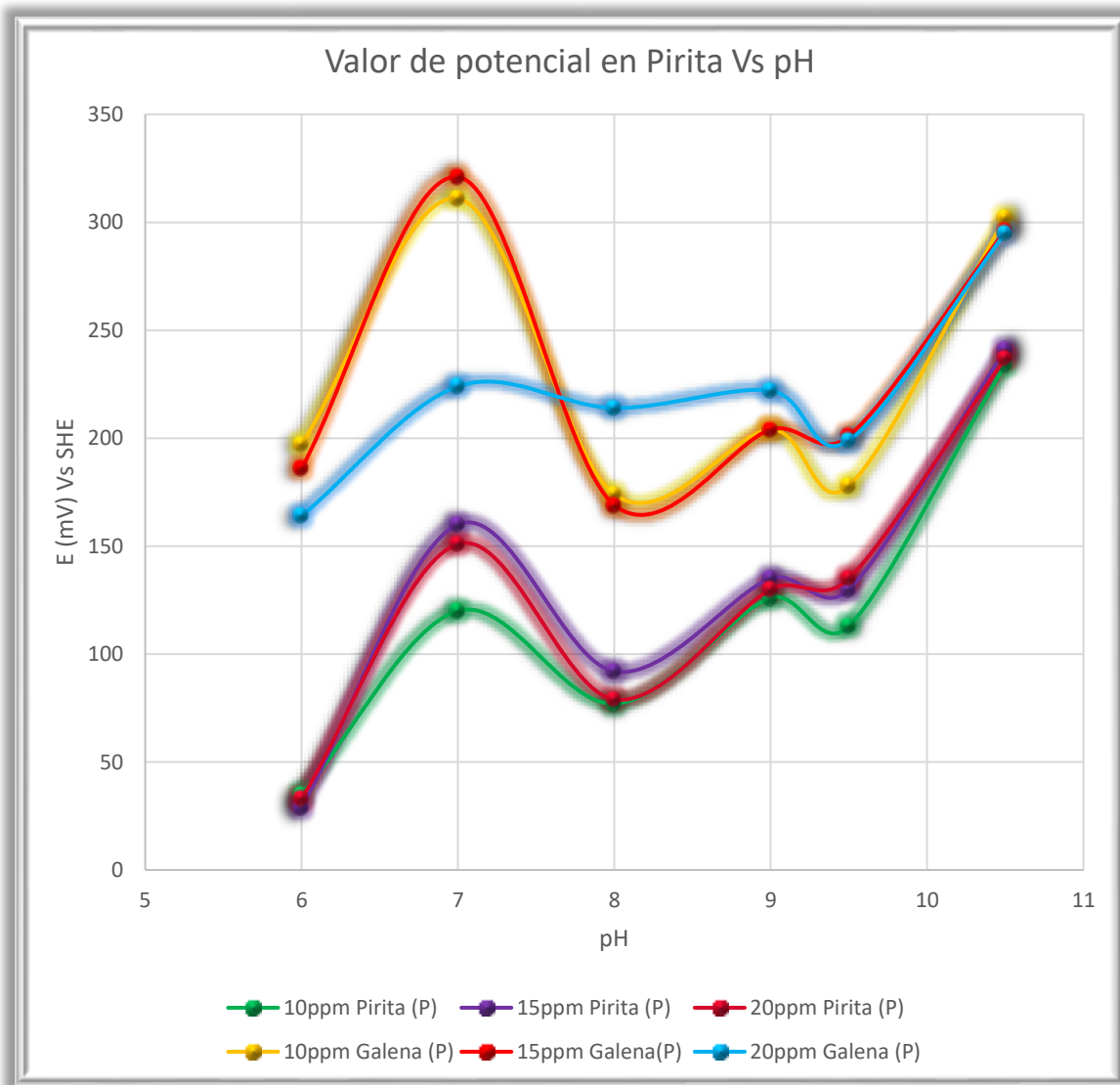


Figura 36 Variación del potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) inmersos en soluciones buffer con mineral de pirita en función del pH al emplear diferentes concentraciones de depresor. (10 ppm Pirita (P)) = potencial de electrodo de pirita en concentrado de pirita con adición de 10 ppm de depresor.

En la cual se puede observar que a concentraciones de 10 y 15ppm no existe variación de potencial en el electrodo de galena, sin embargo, al aumentar la concentración del depresor, comienza a existir un efecto decreciente sobre su valor de potencial en el intervalo de pH, ya que se tiene un carácter de tipo catódico en el intervalo de 6 y 7 al perder 100mV empleando una concentración de 20ppm de depresor. Por el contrario, al

pasar a pH 8 se tiene un descenso de 150mV a concentraciones de 20ppm. Esto se puede deber a que, a ese intervalo, de acuerdo con el diagrama de predominancia de especies (ver fig. 34) es más estable la PbS a ese valor de potencial, lo cual hace favorable la recuperación del mineral, si solo existiera esta especie en un mineral tratado.

Por el contrario, el electrodo de pirita tiende a mantenerse estable a las concentraciones de depresor utilizadas, no teniendo variación significativa de valor de potencial, exceptuando el valor de pH 7, en donde a concentración de 15ppm se tiene una ganancia de aproximadamente 30mV respecto a los valores de potencial en las mismas condiciones, sin embargo al comparar estos valores de potencial en el diagrama de Eh-pH de la pirita (ver figura 35) se puede observar que siempre se está en la zona de estabilidad de la pirita en el rango de pH 6-8, pero a partir de pH 9 se entra en la zona de oxidación de la pirita para darse la formación de un hidróxido de hierro y el ion tiosulfato.

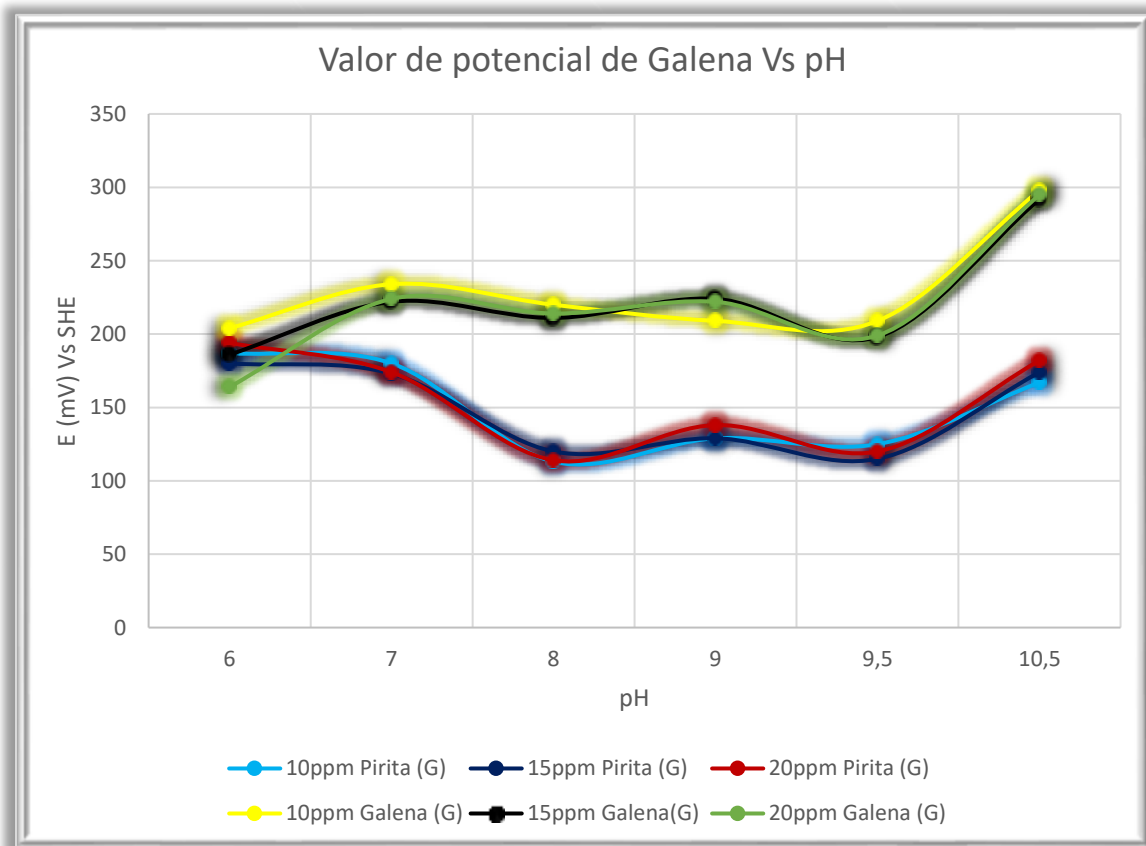


Figura 37 Variación del potencial de pirita y galena (mV Vs SHE) inmersos en soluciones buffer con mineral de pirita en función del pH al emplear diferentes concentraciones de depresor.

Al adherirse los iones OH^- sobre la superficie de la pirita, favorece la adsorción del depresor sobre la superficie del mineral, al ocurrir intercambio de especies para dar paso a la formación de puentes de hidrógeno entre el mineral y el depresor.

Sin embargo, para los valores de potencial de los electrodos de Pirita y Galena inmersos en mineral de Galena, muestran un comportamiento inverso entre ellos, ya que por parte de la Galena presenta un carácter del tipo anódico por efecto de la oxidación del mineral en su superficie y por parte de la pirita, se tiene la reducción, presentada sobre la superficie del electrodo. Lo anterior, se puede ver reflejado en la figura 36. Por parte del electrodo de Galena, se puede decir que a pH 9, se estaría teniendo la oxidación del sulfuro de plomo, dando pie a la formación del azufre elemental, primeramente, en donde posteriormente se pueda estar dando la oxidación para dar paso a la formación de otras especies.

El electrodo de Pirita en Galena muestra una estabilidad sumamente marcada, entre las tres diferentes concentraciones de depresor empleadas. Lo cual estaría diciendo que el depresor está cumpliendo con su objetivo, al adsorberse sobre la superficie de la pirita y con ello se estaría replicando lo sucedido en la figura 36.

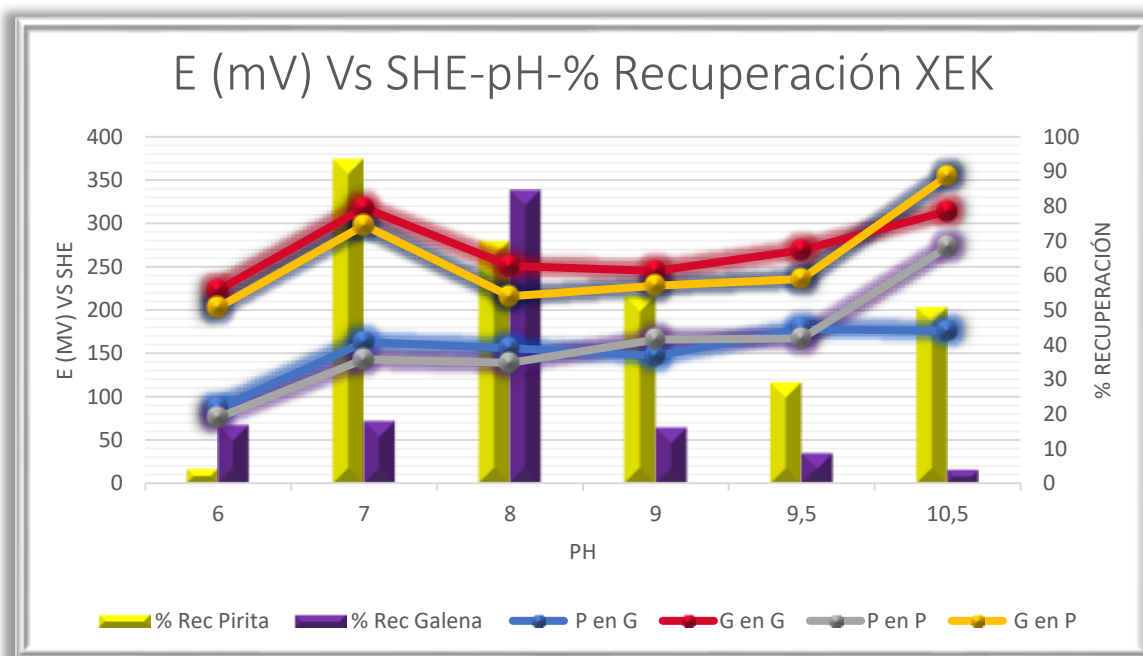


Figura 38 Relación del potencial (mV Vs SHE) con respecto al porcentaje de recuperación en presencia de XEK como colector. (P en G) = potencial de pirita en concentrado de galena.

En la figura 38, podemos ver que a pH 7 se puede obtener la máxima recuperación de Pirita de cualquier mineral que lo contenga, sin embargo, conforme aumenta la alcalinidad de la pulpa, este porcentaje de recuperación tiende a disminuir, a menos hasta pH de 10.5. Por otra parte, la máxima recuperación de galena se puede obtener a pH 8 y a partir de este valor, la recuperación del mineral comienza a disminuir de manera gradualmente. Esto se debe al tipo de colector empleado, primeramente, porque a pH 8 se da la formación de azufre elemental sobre la superficie de la galena y al tener un colector de cadena corta se vuelve más selectivo. Sin embargo, al entrar en contacto ambos minerales, puede haber mayor recuperación de galena y mayor depresión de pirita a pH 9, en donde se pudo notar que por la formación de especies que reducen la superficie de la pirita (ver figuras 39-40) provoquen un comportamiento del tipo hidrofílico.

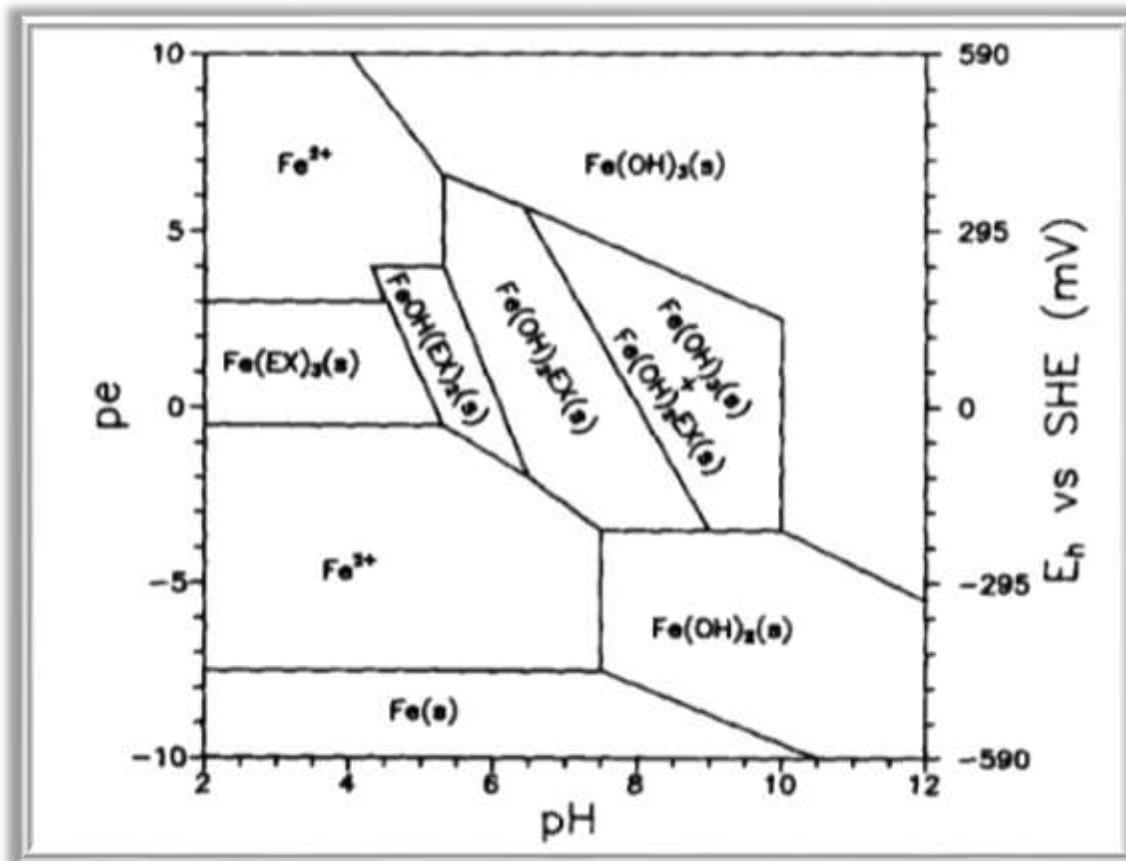
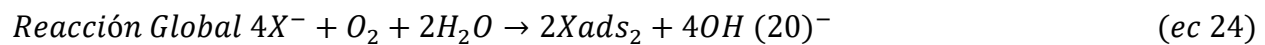
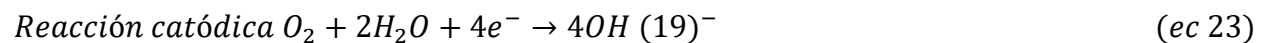
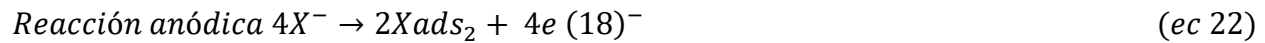


Figura 39 Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-EX-H₂O a una concentración de XEK de 1x10⁻³M Wang, X. H., & Forssberg [17].

De acuerdo con la figura 39, se aprecia que, al tener la presencia del colector, existe la formación de especies que primeramente favorecen la oxidación del Xantato, esto debido a la presencia de condiciones oxidantes a las que se somete el mineral como tratamiento previo, provocando una reacción anódica sobre la superficie de la Pirita, al existir el contacto entre la Pirita y el colector, habiendo una transferencia de electrones que permite los siguientes equilibrios.



De acuerdo con las reacciones mencionadas con anterioridad, se puede decir que existe la formación de un Dixantógeno en la superficie de la pirita, lo cual hace que esta se reduzca por la presencia del oxígeno y por consecuente ceda electrones para formar una especie de hidróxido durante su flotación. Sin embargo, al aumentar los valores de pH la recuperación de la pirita disminuye porque existe una gran concentración de iones hidroxilo que provocan la oxidación en la superficie de la pirita, formando el hidróxido férrico.

En la figura 38, también se encuentra reflejado el valor de potencial con el electrodo de Galena al cual se flotó el mineral de Galena con adición de colector del tipo Xantato. Tomando esos valores de potencial y sobreponiéndolos en la figura 39, se puede observar que a pH 8 y con los valores de potencial obtenidos, se tiene la formación del Xantato de plomo primeramente y conforme aumenta el pH se da la formación del Dixantógeno. La formación de este compuesto es la responsable de la buena recuperación de la pirita, por otro lado, estando justamente a pH 9 se tiene el límite de formación de este producto sobre la superficie del mineral estudiado.

Tabla 13 Resultados de la flotación de FeS₂ y PbS en presencia de XEK como colector.

	GALENA		PIRITA		XEK	
Potencial mV Vs SHE					% Recuperación	
Ph	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena
6	86	223	76	203	4.15	16.85
7	163	318	143	298	93.69	17.96
8	156	251	139	216	69.91	84.53
9	147	245	166	228	54.12	16.05
9.5	178	269	167	236	29.16	8.73
10.5	176	314	273	355	50.9	3.89

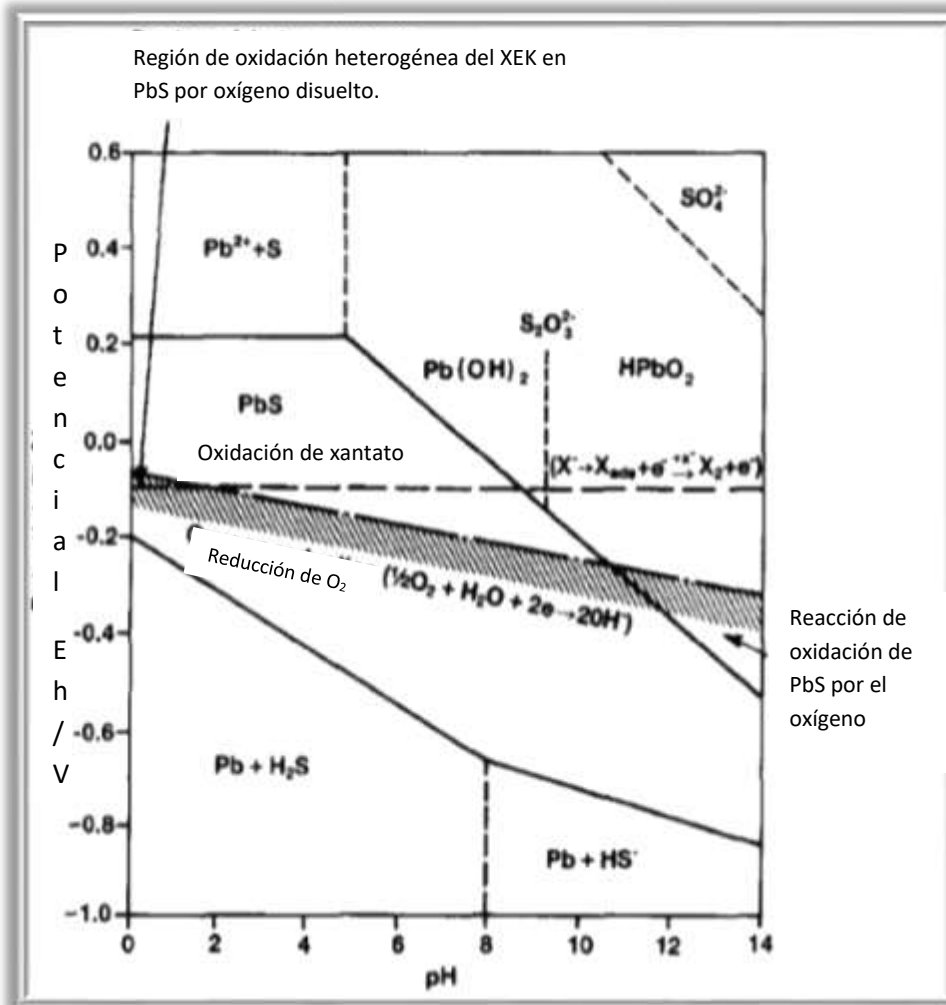


Figura 40 Diagrama de Pourbaix para el sistema Pb-S-H₂O con presencia de XEK a una concentración de $9.5 \times 10^{-3} M$ Page, P. W., & Hazell, L. B [18].

Una vez revisado los valores de potencial, relacionados con el porcentaje de recuperación, empleando primeramente depresor a diferentes concentraciones y después colector, veamos ahora que es lo que sucede al mezclar ambos reactivos en la flotación de Pirita y Galena.

En la tabla 14, tenemos los diferentes valores de potencial y los porcentajes de recuperación obtenidos al hacer las flotaciones de Pirita y Galena, adicionando colector y depresor.

Tabla 14 Valores de potencial y porcentajes de recuperación al emplear XEK y adicionar 10 ppm de T5 como depresor.

GALENA		PIRITA			XEK+T5 10ppm	
Potencial mV Vs SHE					% Recuperación	
Ph	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena
6	166	236	172	245	3.4	2.89
7	209	191	166	319	85.43	15.83
8	150	253	138	234	60.91	78.13
9	181	256	152	223	33.75	9.77
9.5	174	275	161	244	16.22	3.71
10.5	191	306	235	293	32.89	3.52

Con ayuda de la tabla 14, fue posible realizar la figura 41, en donde se pueden observar los diferentes valores de potencial obtenidos a diferentes pH con sus respectivos porcentajes de recuperación.

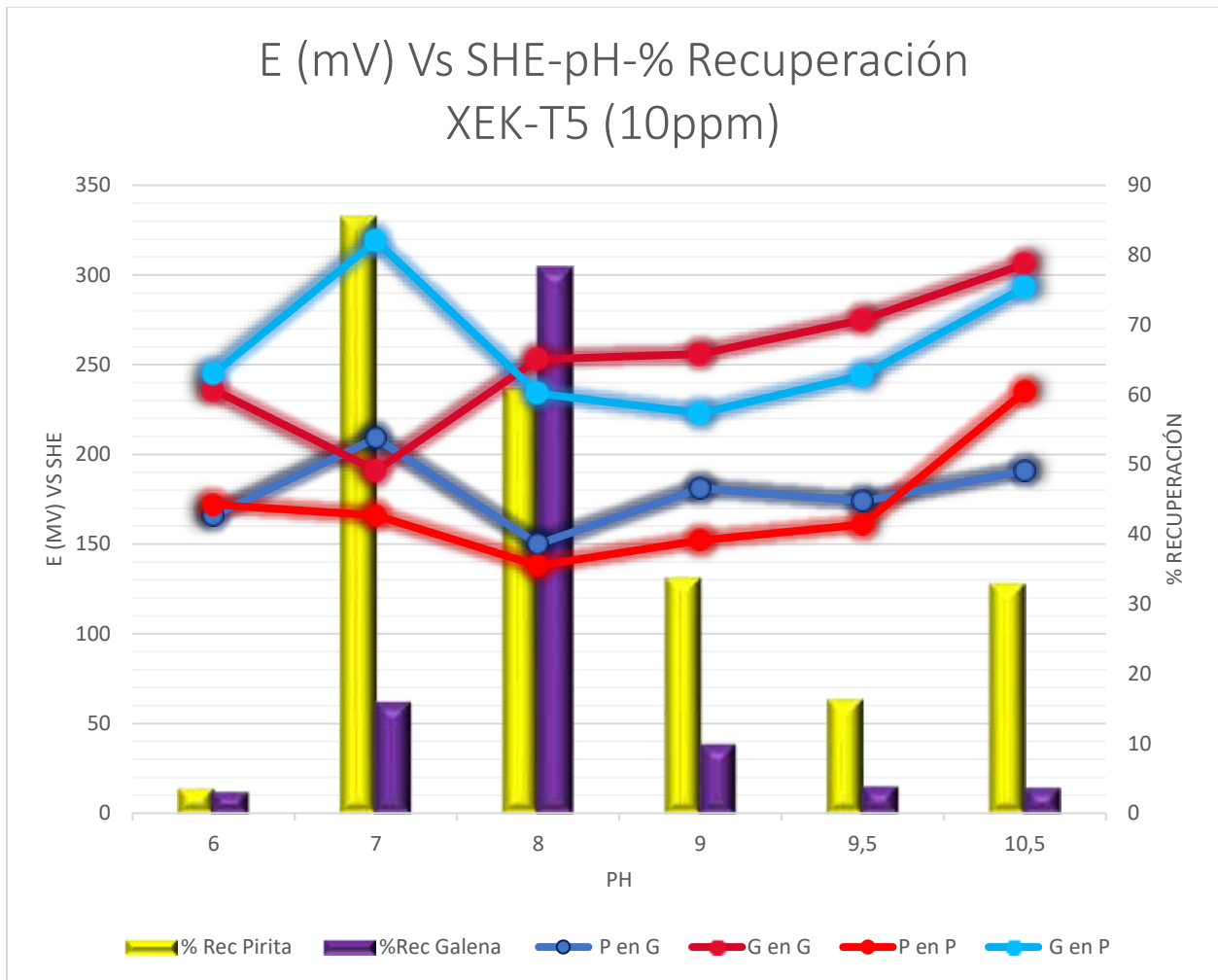


Figura 41 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación de PbS y FeS₂ al aumentar la alcalinidad de la pulpa con 10ppm T5+XEK. **(G en P)** = Potencial de Galena en concentrado de Pirita.

Tabla 15 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación al emplear XEK y adicionar 15 ppm de T5 como depresor.

Ph	GALENA		PIRITA		XEK+T5 15ppm	
	Potencial mV Vs SHE				% Recuperación	
	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena
6	181	240	166	239	3.54	15.23
7	210	190	188	319	77.79	13.82
8	140	239	158	230	36.52	80.65
9	140	243	153	218	16.66	19.71
9.5	176	270	157	214	26.72	5.21
10.5	188	300	294	296	25.92	1.98

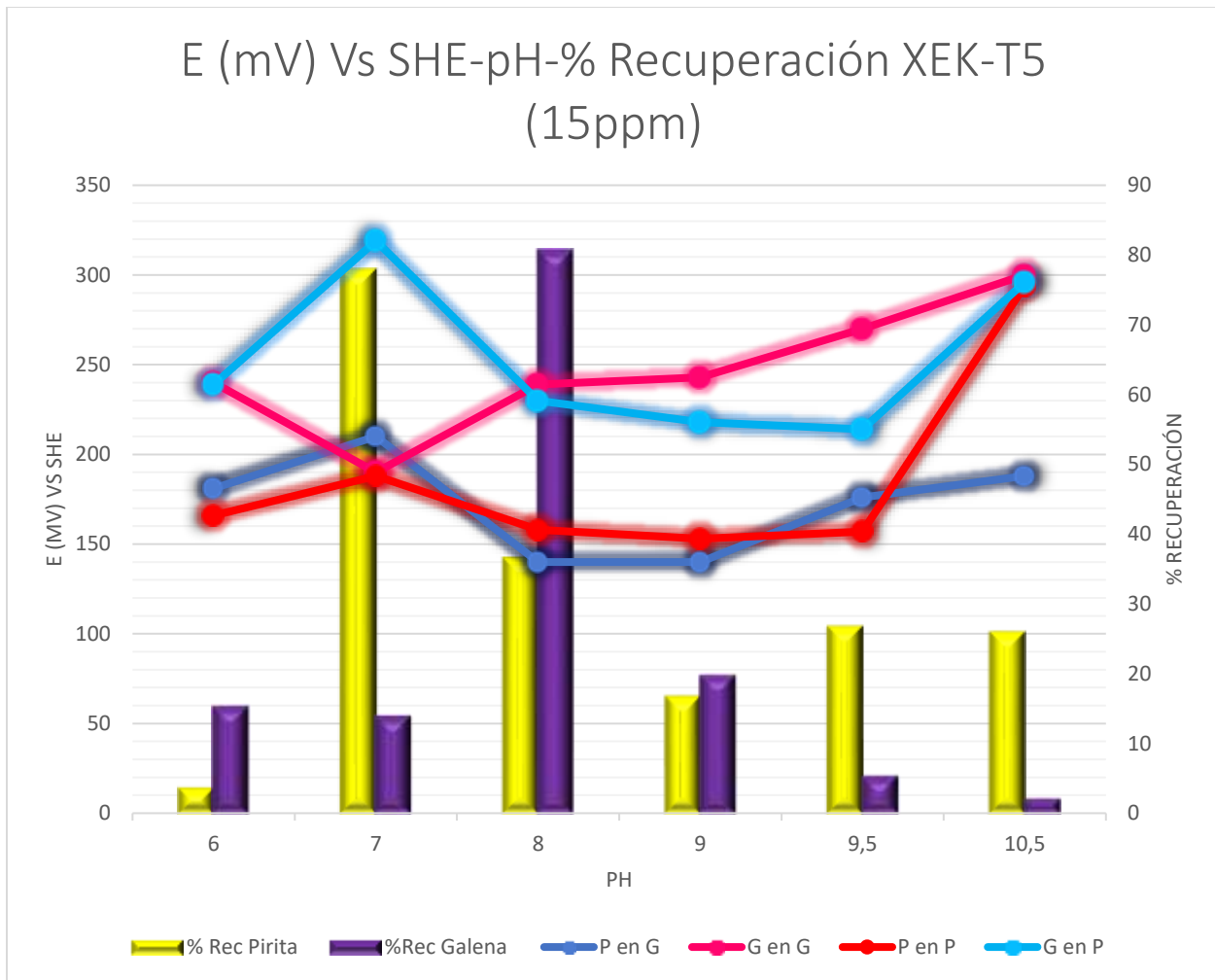


Figura 42 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación de PbS y FeS₂ al aumentar la alcalinidad de la pulpa con 15ppm de T5+XEK. (P en P) = electrodo de pirita en concentrado de pirita.

Tabla 16 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación al emplear XEK y adicionar 20 ppm de T5 como depresor.

Ph	GALENA		PIRITA		XEK+T5 20ppm	
	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena
6	167	245	151	223	1.71	4.96
7	205	198	182	325	84.45	8.65
8	138	265	158	230	57.72	79.46
9	124	217	170	224	34.81	4.79
9.5	155	251	158	213	16.41	3.89
10.5	193	298	239	282	41.89	3.06

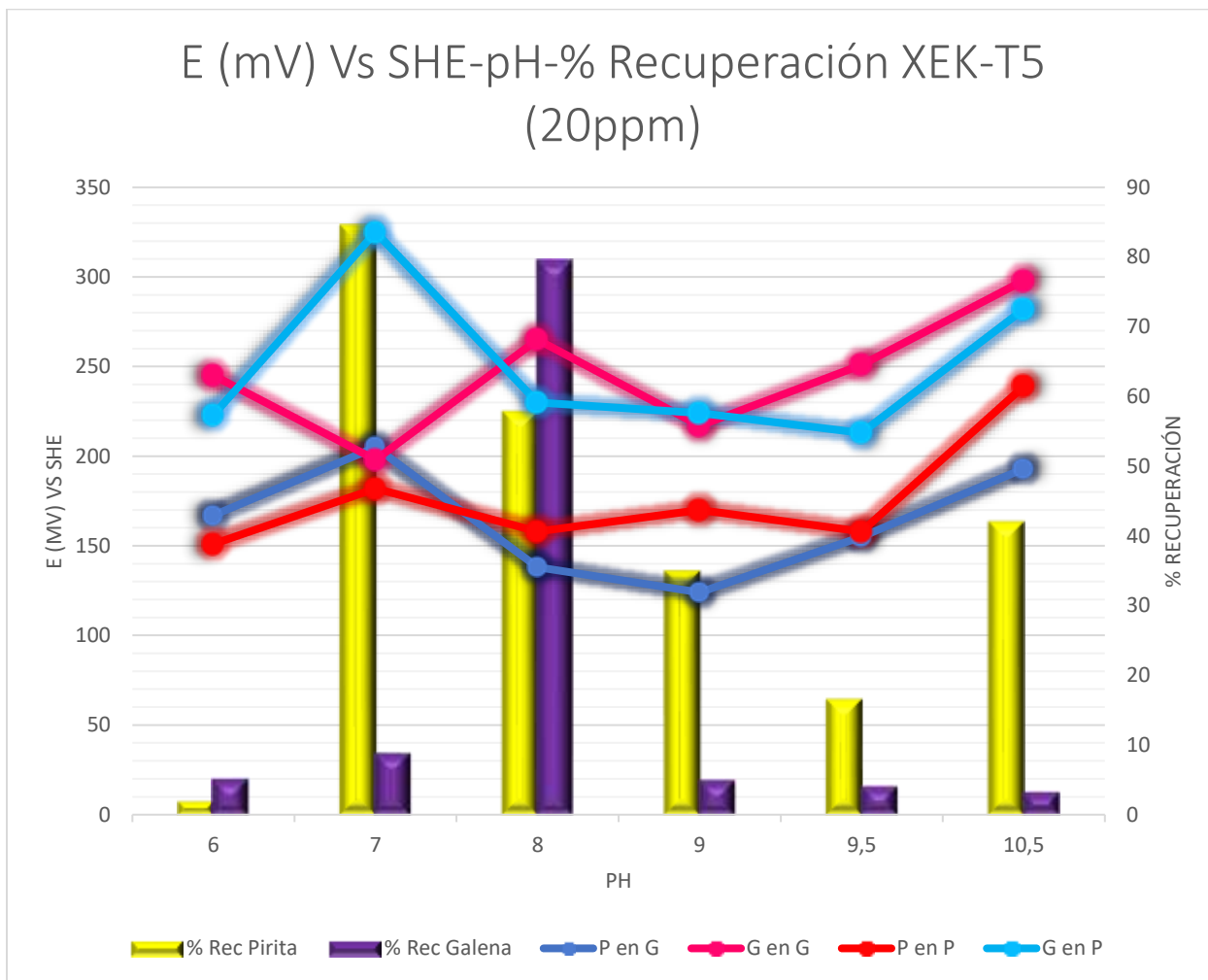


Figura 43 Valores de potencial (mV Vs SHE) y porcentajes de recuperación de PbS y FeS₂ al aumentar la alcalinidad de la pulpa empleando 20ppm T5+XEK. **(G en G)** = Potencial de galena en concentrado de galena.

Con las tablas 14-16, se pudieron elaborar las figuras 41-43 en donde se pueden ver tres diferentes gráficas con las cuales se puede observar los valores de potencial medidos a diferentes valores de pH en presencia de una mezcla de colector y depresor, este último teniendo variación de la concentración de 10-15 y 20ppm.

Bajo las condiciones experimentales a la cual fue sometida cada prueba, se pudo obtener un cierto porcentaje de recuperación de mineral estudiado, el cual también se puede ver reflejado en las figuras 41-43. En donde se tiene que a pH 7, existe la máxima

recuperación de pirita en las tres gráficas y a partir de este valor, comienza a descender de manera gradual la recuperación de la pirita. Por parte de la recuperación de Galena, se tiene la máxima recuperación a pH 8 y a pH posteriores, comienza a disminuir los porcentajes de recuperación.

En la figura 41, se trabajó a una concentración de 10ppm de depresor en presencia de colector, en donde se tiene la máxima recuperación de pirita de los diferentes pH trabajados con un valor de 85.43% con una diferencia de potencial de 110mV (SHE) entre los electrodos de Pirita y Galena. Por el contrario, el máximo valor de recuperación de Galena fue a pH 8 con una recuperación del 78.13% con una diferencia de potencial de 96mV (SHE) entre los electrodos de Galena y Pirita. A partir de los máximos valores de recuperación, se tiene un descenso de estos porcentajes a valores más alcalinos.

En la figura 42, fue usada una concentración de 15ppm de depresor con presencia de colector. Aquí se puede observar que la máxima recuperación de Pirita nuevamente fue favorecida en pH 7 con un valor de 77.79% con una diferencia de 109mV (SHE) entre los electrodos de Pirita y Galena. La Galena, presento también su máxima recuperación a pH 8 con un porcentaje de recuperación del 80.65% y con una diferencia de potencial entre los electrodos de Pirita y Galena de 90mV (SHE). Al igual que con la prueba de 10ppm, a partir de sus valores máximos de recuperación, se tiene un descenso muy drástico, lo cual es bueno, debido a que, si se piensa en una mezcla de minerales, por actividad del mineral esto puede beneficiar al tener una flotación más selectiva.

Por otro lado, en la figura 43, se tiene la gráfica de flotación de mineral en Celda Hallimond con una concentración de depresor de 20ppm con presencia de colector. En esta gráfica se tiene un porcentaje máximo de recuperación de pirita a pH 7 con un valor de 84.45% con y una diferencia de potencial de 120mV entre los electrodos de Pirita y Galena. Por parte de la flotación de la Galena, tiene el valor máximo de recuperación a pH 8 con un valor de 79.46% con una diferencia de potencial de 127mV Algo curioso que pasa, es que, en las tres figuras presentadas se tiene un descenso en la recuperación del mineral independiente de la concentración del depresor. Lo cual nos quiere decir que el objetivo que tiene el quebracho como depresor de ciertos minerales lo cumple. Esto se debe a que conforme aumenta la alcalinidad de la solución trabajada, la concentración

de iones OH incrementa por los equilibrios que se presentan debido a la interacción entre el mineral y la solución. Estos equilibrios generan ciertos productos de reacción sobre la superficie del mineral, lo cual genera que exista el intercambio de electrones y la formación de pequeñas películas que convierten al mineral con carácter hidrofílico. Lo cual imposibilita al colector hacer su función y hasta cierto punto lo inhibe, teniendo como resultado una recuperación decreciente conforme aumenta los valores de pH.

Se podría esperar que, al tener una mezcla de Galena y Pirita en una misma flotación, se estaría teniendo una mayor depresión de Pirita a determinado valor de pH y mayor recuperación de Galena por el hecho de tener un carácter más hidrofóbico por parte de la PbS y un carácter más hidrofílico por parte de la FeS₂ con la adición de depresor y colector en una misma flotación. Parte del carácter que adopta cada mineral, depende del par galvánico que se estaría formando entre los minerales. Ya que, de acuerdo con los valores de potencial obtenidos, se puede decir que la Pirita siempre adopta un carácter más catódico frente al mineral con el cual se encuentre interactuando, lo que quiere decir que este último adoptara un carácter más anódico y por consiguiente se dé la formación de una película sobre la superficie de la Galena, por tener una superficie con carga más positiva en comparación de la Pirita. Por otro lado, la presencia del oxígeno disuelto por parte de la aireación hecha en ambos minerales influye a que la Pirita pueda adsorber al depresor en su superficie por efecto de intercambio de OH en la superficie del mineral y de esta forma se consiguió tener una película hidrofílica sobre la superficie del mineral, lo cual cause que exista la mojabilidad de las partículas de mineral de pirita

En la Figura 44 se puede observar la recuperación de pirita y galena en presencia solamente de depresor. En general, se puede decir que el depresor cumple satisfactoriamente con su función de volver al mineral hidrofílico. Una vez mencionado lo anterior, si solamente se quisiera deprimir al mineral de pirita y galena se podría emplear una concentración de 20ppm a casi cualquier pH trabajado. Sin embargo, para una flotación selectiva se debe de emplear aquel valor de pH en donde se tenga la mayor recuperación de galena y la mayor depresión de pirita; esto se cumple al adicionar solamente una concentración de 10ppm a un pH de 9 para poder recuperar en una

flotación selectiva de mayor manera a la Galena con poca presencia de Pirita como impureza. Se debe tener presente que, en una flotación selectiva, debe existir la participación otros reactivos que influyen de manera directa en el valor de potencial, lo cual puede provocar que exista reacciones favorables que ayuden a aumentar la recuperación de un mineral en específico.

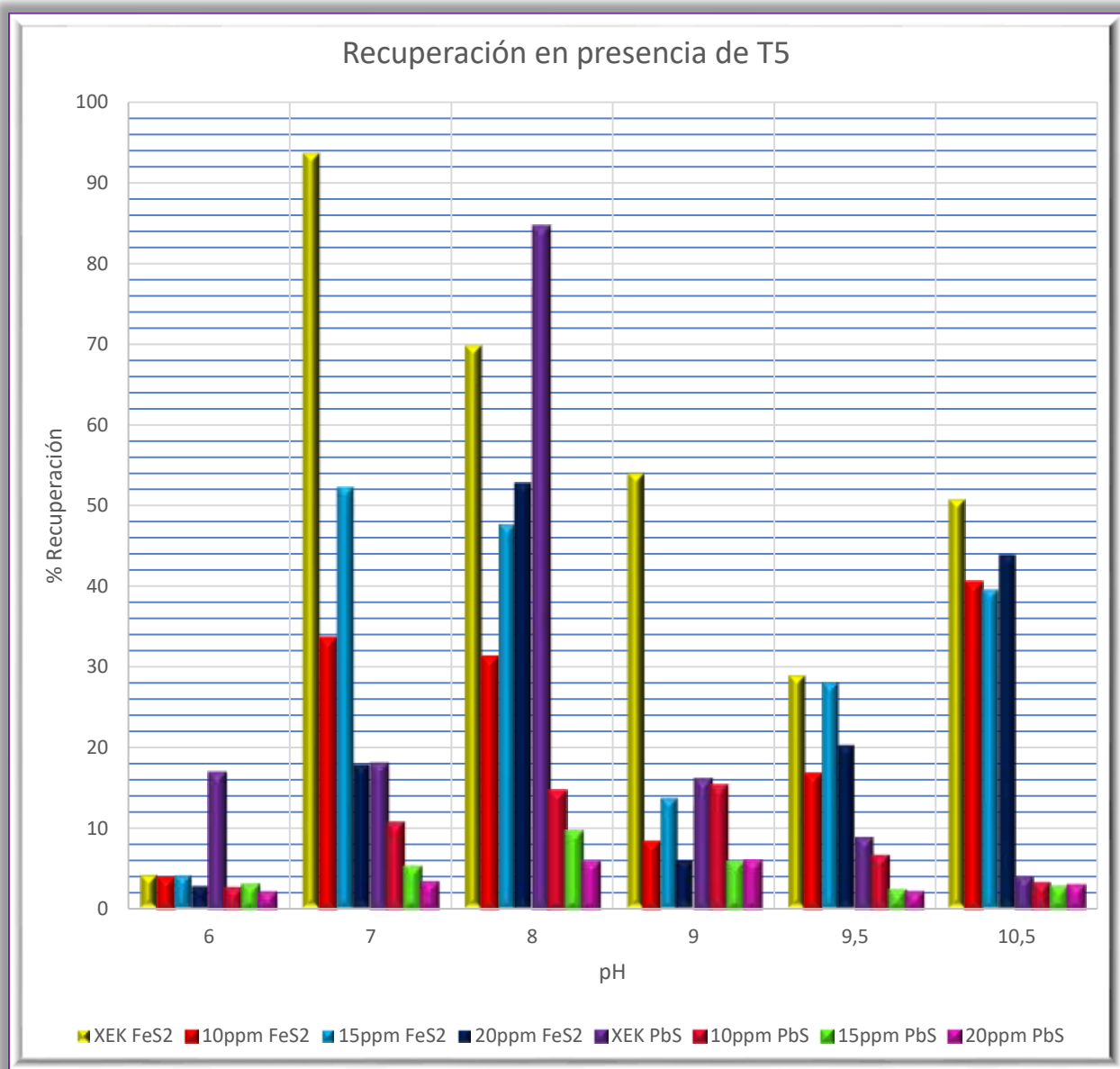


Figura 44 Comparación de mineral flotado en celda Hallimond con presencia solamente de depresor a diferentes concentraciones.

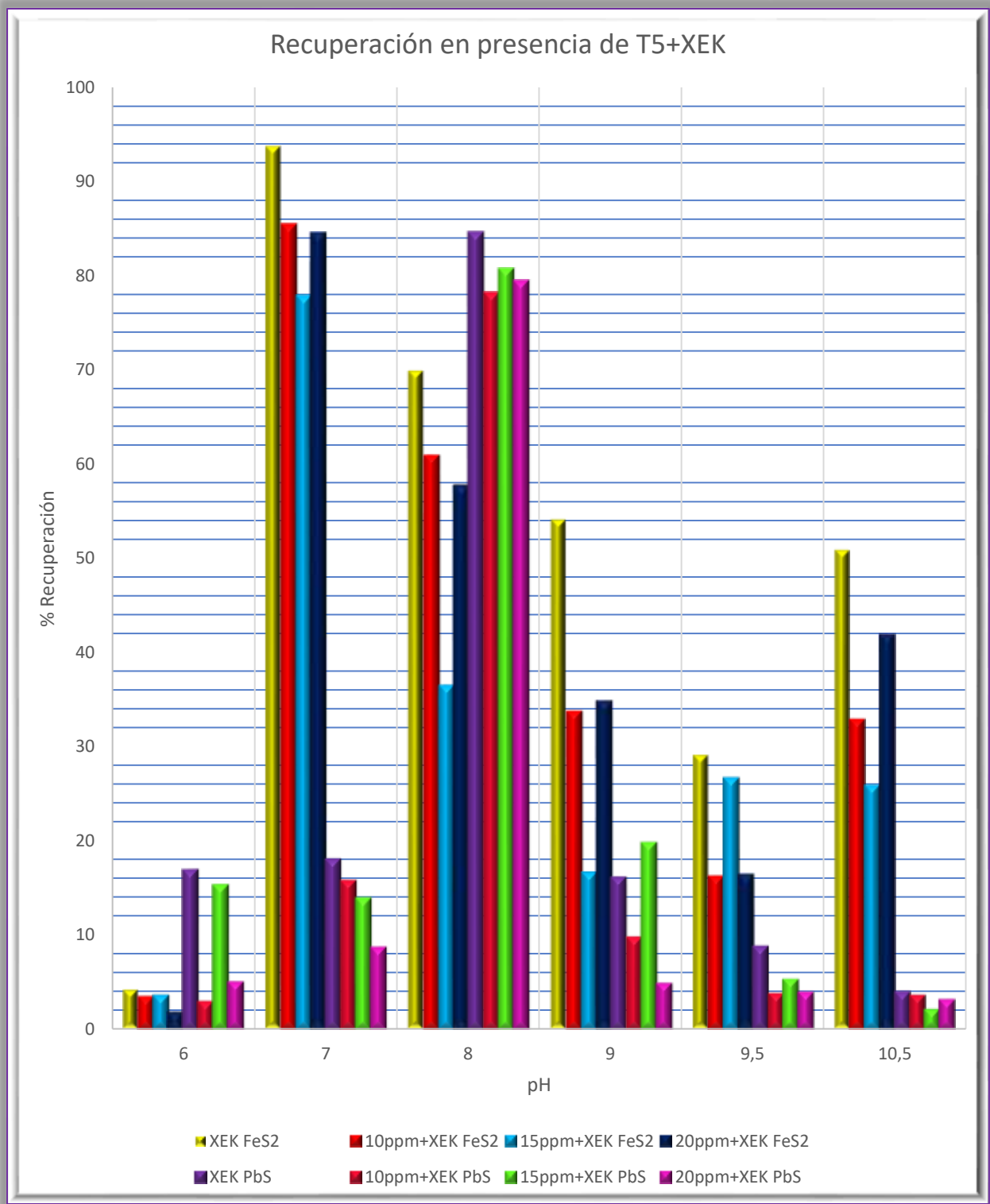


Figura 45 Concentración de depresor en relación con el porcentaje de recuperación con adición de colector a diferentes valores de pH.

Es por ello importante revisar la figura 45 el efecto de depresión que existe al mezclar un reactivo depresor y un colector. Y determinar el valor de pH al cual se debe hacer la flotación selectiva de galena.

En la figura 45 podemos ver una gráfica de barras, en la cual se observan los porcentajes de depresión total de mineral con base a los valores máximos de recuperación de pirita y galena en presencia de colector. Las concentraciones como ya se mencionó anteriormente, fueron 10-15 y 20ppm con las cuales se tiene que, para rangos de pH entre 8-10.5 la concentración de depresor ideal debe ser de 15ppm debido a que existe mayor depresión de pirita y mayor recuperación de galena. Lo cual nos dice que para una flotación selectiva con la adición de este depresor nos da muy buenos resultados en combinación del colector del tipo xantato.

Lo anterior es posible debido a que, por parte del colector, sufre una reacción de oxidación, lo que provoca la adherencia a la superficie más positiva. Es importante recordar que el xantato es un colector aniónico y busca al mineral con carga más positiva y de acuerdo con los valores de potencial mostrados con anterioridad en las figuras 41-43 se tiene que la galena tiene un potencial más positivo en comparación con los valores de potencial del mineral de pirita. En este caso, se presencia una reacción de reducción del H_2O en presencia del oxígeno disuelto lo que provoca la formación de producto de reacción sobre la superficie de la pirita, y gracias a esto el depresor hace la formación de complejos con el mineral con carga más negativa para darle un carácter de tipo hidrofílico.

Para determinar las condiciones a las cuales se debe tener la flotación de zinc asociado a mineral de esfalerita, nuevamente se tomarán como criterios los valores a los cuales se consiga la mayor depresión tanto de mineral de pirita como de galena. Claro está que deberá de ser en presencia de un activador, como lo es el $CuSO_4$.

De acuerdo con lo anterior, se tiene en la figura 46, una gráfica de barras en la cual se tienen los valores de depresión de mineral en presencia de la mezcla de colector, depresor y activador. Con ayuda de esta gráfica se podrán determinar las condiciones de pH a la cual se podrá tener la recuperación de zinc, procurando disminuir la mayor

cantidad de impurezas. De conseguirlo, se podrán obtener las condiciones óptimas para realizar un circuito de flotación selectiva Pb-Zn en presencia de impurezas de Fe.

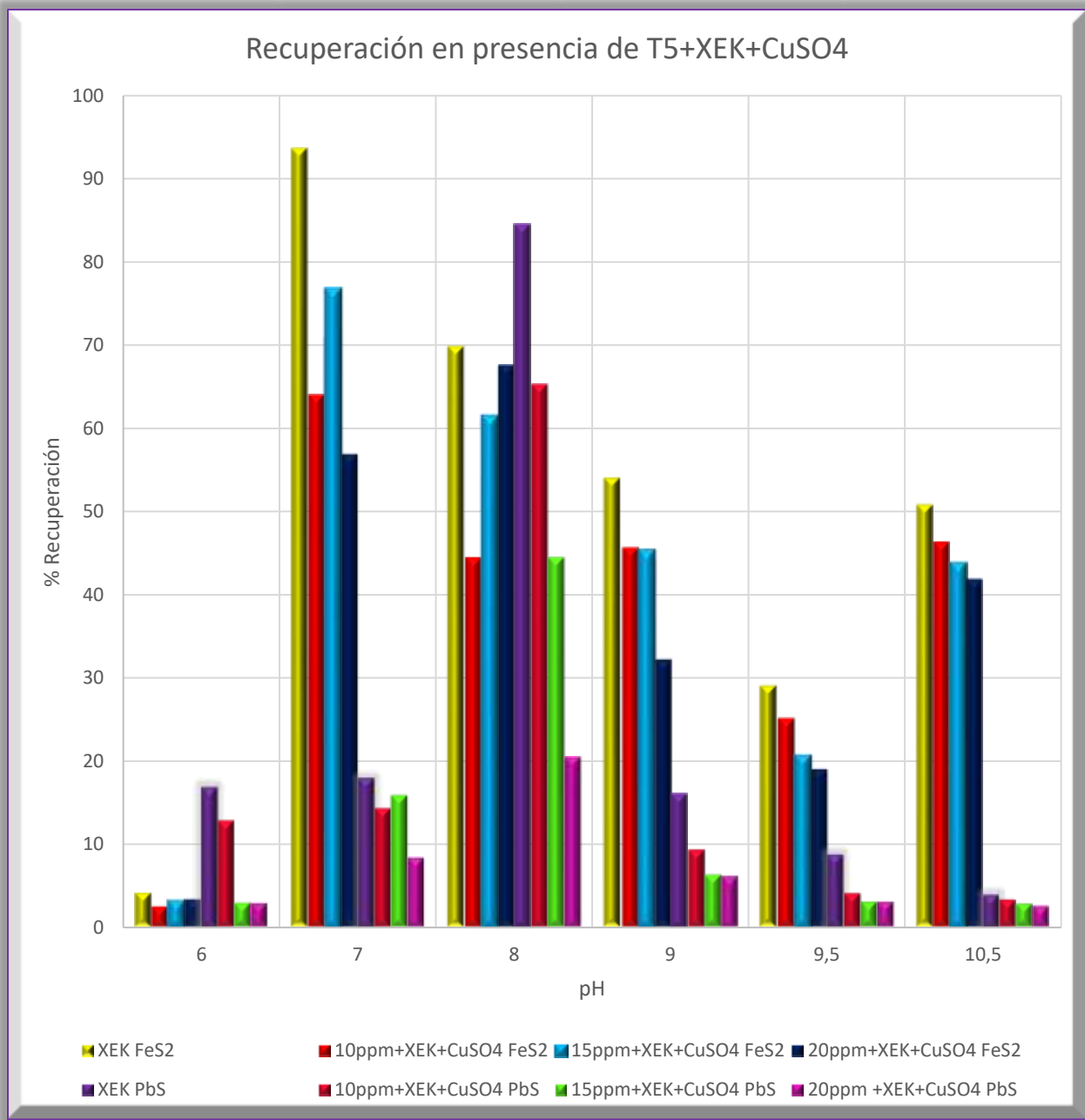


Figura 46 Efecto del activador empleado sobre la depresión previamente realizada por la adición de T5 a diferentes concentraciones. (10 ppm+XEK+CuSO₄ PbS)= recuperación de galena en presencia de todos los reactivos de flotación. (XEK FeS₂) = Recuperación de pirita en presencia de colector.

De acuerdo a la figura 45, se puede emplear una concentración de 15ppm debido a que la depresión de Pirita y Galena con la presencia del activador sigue siendo deprimida a un valor de pH de entre 9.5 y 10.5. Se podrían hacer flotaciones haciendo el proceso en espuma de manera selectiva; primeramente se haría la flotación de galena a pH 9 y posterior a ello, se debe aumentar su valor de pH hasta un valor promedio del rango establecido, lo cual nos dice que la flotación de zinc debe ser a pH 10.

Esto se debe a que al momento de añadir el activador, crea una película sobre el mineral de interés, el cual al interactuar produce compuestos que favorecen la adsorción del colector sobre la superficie de la esfalerita al hacer un intercambio de iones metálicos que hagan adquirir a la superficie de la Esfalerita un carácter hidrofóbico al provocar la siguiente reacción sobre su superficie



Al formar el $ZnSO_4$ sobre la superficie de la esfalerita, provoca que la partícula forme una capa hidrofoba al entrar en contacto con el colector, la cual será la causante de la recuperación de la Esfalerita al valor de pH determinado.

4.4 Flotación Celda Denver

Para la realización de las flotaciones en Celda Denver, se empleó un mineral polimetálico con el cual se hizo la separación de los minerales de manera selectiva. De acuerdo con los estudios realizados en Celda Hallimond, se determinó que a un valor de pH de 9 con la adición de 15ppm de depresor, se podía obtener las mejores condiciones respecto al potencial para poder obtener muy buenos valores de recuperación de mineral de Galena. Por otra parte, al aumentar el valor de pH a un valor de 10 para la recuperación de Esfalerita con adición de NaOH como modificador de pH es posible obtener muy buena recuperación de este mineral, debido a que existe una depresión de Pirita y Galena a estos valores de pH.

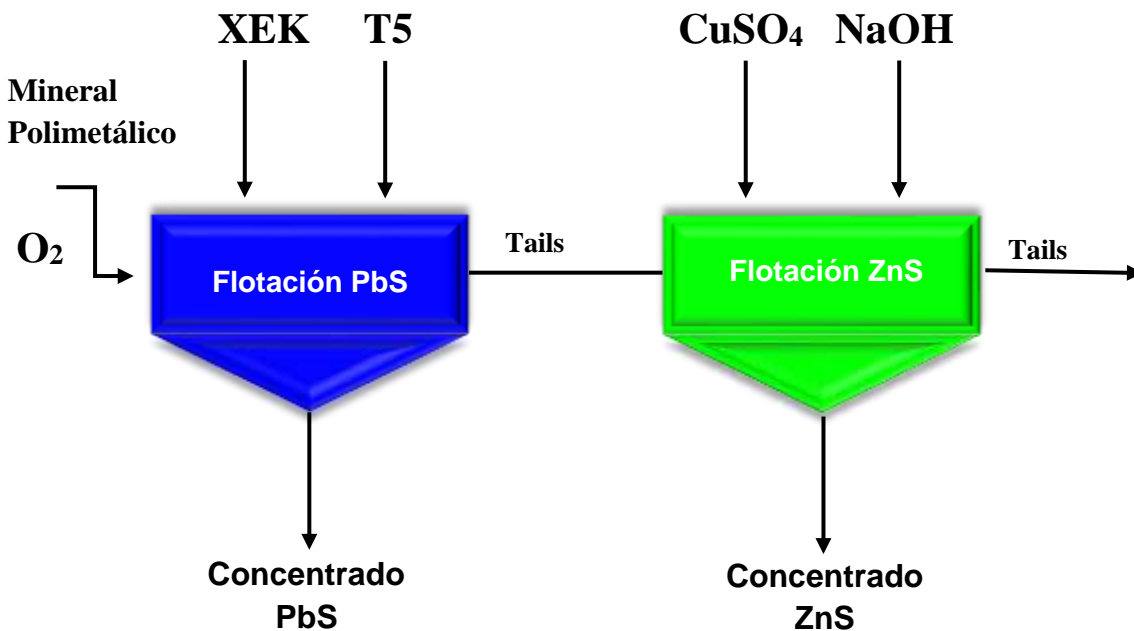


Figura 47 Circuito de flotación empleado para la recuperación de PbS y ZnS

Durante todo el estudio de flotación selectiva de PbS-ZnS se hicieron las mediciones de potencial antes, durante y al finalizar la prueba, con lo cual se pudo ver como hubo variaciones de potencial en todo el circuito de flotación. (Para las pruebas de flotación, se desarrolló tres estudios para la recuperación del concentrado de PbS a valores de pH

7,8 y 9. Con la finalidad de corroborar que a un valor de 9 se puede tener la mejor concentración de PbS y mayor depresión de FeS₂). De acuerdo con la figura 47.

Tabla 17 Valores de Potencial a los cuales fue realizada la flotación selectiva del mineral ensayado.

Condición	Potencial C. Denver		Potencial C. Hallimond	
	E Pirita	E Galena	E Pirita	E Galena
pH :9-10				
Potencial Reposo	161	241	166	245
Flotación Pb	166	278	153	243
Flotación Zn	179	250	240	302

De acuerdo con la tabla 17, se tiene que los valores de potencial en celda Denver y Hallimond son muy parecidos, obviamente debido a que se encuentran en condiciones similares, con lo cual podemos decir que los electrodos cumplen con su función en diferentes medios en donde se quiera medir o incluso regular los valores de potencial. Existe una variación mínima de 5mV, lo cual no implica modificaciones relevantes de acuerdo con los diagramas de Pourbaix de diferentes especies en medio acuoso, al tener en contacto a la Pirita, Galena y Esfalerita en pulpa.

Por otra parte, los valores de potencial obtenidos para la flotación de Zinc son completamente diferentes al existir una gran variación entre los valores recabados en Celda Hallimond y Celda Denver. Lo cual nos hace pensar que exista la posibilidad de tener otras especies en la pulpa de mineral flotada en Celda Denver, oh no esté existiendo la depresión de la Pirita a pH mayores a 9.

Al terminar la prueba de flotación de selectiva, se obtuvieron concentrados de PbS y ZnS y fueron mandados a analizar por medio de Espectrometría de Absorción Atómica, de lo cual se pudo obtener la tabla que se muestra a continuación.

Tabla 18 Balance metalúrgico de flotación selectiva Pb-Zn en presencia de impurezas de Fe. La recuperación de galena se hizo a pH 9 y la flotación de esfalerita a pH 10.

Balance Metalúrgico 9-10 pH											
Producto	Peso(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Recup Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado Pb	23.9	10.13	29.37	22.70	1.75	7.02	5.43	0.42	95.39	85.36	4.83
Concentrado Zn	6.8	2.88	2.57	7.95	4.50	0.17	0.54	0.31	2.37	8.51	3.53
Colas	205.2	86.99	0.08	0.19	3.87	0.16	0.39	7.94	2.23	6.13	91.64
Alimentación	235.9	100.00	3.12	2.69	3.67	7.36	6.36	8.67	100.00	100.00	100.00

De la tabla 18, se puede decir que la recuperación de PbS en el concentrado de PbS fue un porcentaje del 95.39%, lo cual nos quiere decir que, a estos valores de pH, la flotación de Galena se obtiene de una manera muy eficaz. Además, la depresión de Pirita es bastante considerable, ya que en la industria suele ser de los problemas más cotidianos que suelen pasar en planta de beneficio de minerales.

Respecto a la contaminación de PbS en los concentrados de ZnS, se tienen apenas por encima del 2%, que sumados a lo que se está enviando a las colas, no superan el 5% de contaminación tanto a otros concentrados, como a la contaminación del medio ambiente.

Respecto al concentrado de Zinc, se tiene solamente una recuperación de mineral correspondiente al 8.51%, esto se debe a que, en principio, el concentrado de Galena se contaminará con Esfalerita. Aunque cabe recalcar que la recuperación de Pirita en ambos concentrados tanto de Galena como de Esfalerita no rebasa el 10% y la mayor parte del mineral de Pirita, se está logrando deprimir con la adición del depresor empleado y que, en presencia del activador, no se está viendo activada la superficie de la Pirita, si no únicamente se ve activada la Esfalerita que quedo deprimida.

Al tener dichos resultados en la experimentación, se procedió a realizar una menografía del mineral empleado (la cual consiste en determinar de manera visual la composición de un mineral, de acuerdo con sus propiedades físicas como lo son brillo, dureza, coloración, entre otras), para ver la composición mineralógica y ver posibles causas que hayan provocado la activación de la Esfalerita en la recuperación de Galena.

De la cual, se puede observar en la figura 47, se cuenta con la presencia de Galena, Esfalerita, Pirita y porciones importantes de Calcopirita.

Como sabemos, la Calcopirita se encuentra constituida por Cu-Fe y S, lo que nos puede dar indicios de que este mineral haya sido el causante de la activación de la Esfalerita a pH 9, valor en el cual fue flotada la Galena. Ya que, el mineral de Calcopirita podría estar sufriendo una oxidación sobre la superficie del mineral para darse la formación de iones Cu-Fe y S elemental en su superficie. Además, la ley de cobre presente en la Calcopirita es mayoría en comparación de los otros minerales por el hecho de presentar un 34.6% de Cu, seguido del S y en menor parte el Fe.

Esto sin duda alguna, hace pensar que las interacciones galvánicas entre los distintos minerales presentes complican las flotaciones selectivas cuando se tiene presencia de Calcopirita en grandes cantidades, ya que existe inestabilidad en el sistema bajo ciertas condiciones oxidantes o reductoras de ciertas especies en la pulpa del mineral.

En la figura 47, se puede apreciar las diferentes fases que constituyen el mineral, mediante el empleo de un microscopio menagráfico

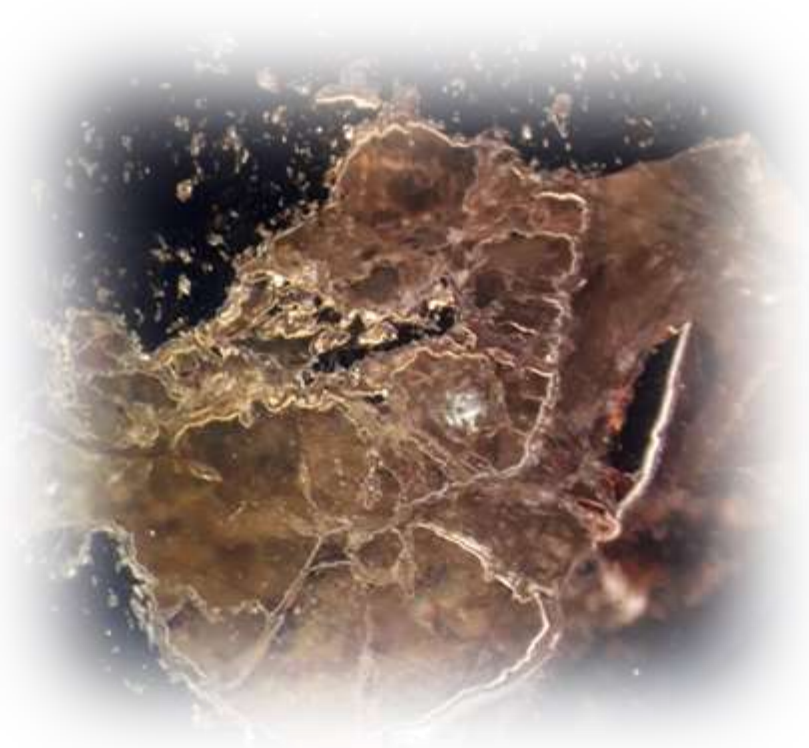


Figura 48 Menagrafía de mineral empleado para la flotación selectiva de PbS-ZnS

Al ampliarlas imágenes con el uso del microscopio, se pueden apreciar en las figuras 48-52 la presencia de estos minerales por separado.

En la figura 48 se tiene la presencia de 5 fases, las cuales corresponden a la galena, esfalerita, calcopirita, pirita y cuarzo. Sin embargo, estas fases las podemos ver a mayor detalle en la figura 49, en donde al emplear nicoles cruzados y luz polarizada se logra diferenciar a la calcopirita de la pirita, por tener mayor brillo la calcopirita que la pirita. En la figura 50, se tiene la presencia de 4 fases, las cuales corresponden a la presencia de pirita, calcopirita, esfalerita y cuarzo. En la figura 51 se tiene la presencia de nuevamente las fases mencionadas con anterioridad en donde se tiene mayor presencia de esfalerita, pirita y calcopirita. Y por último en la figura 52 se tiene la presencia de galena.

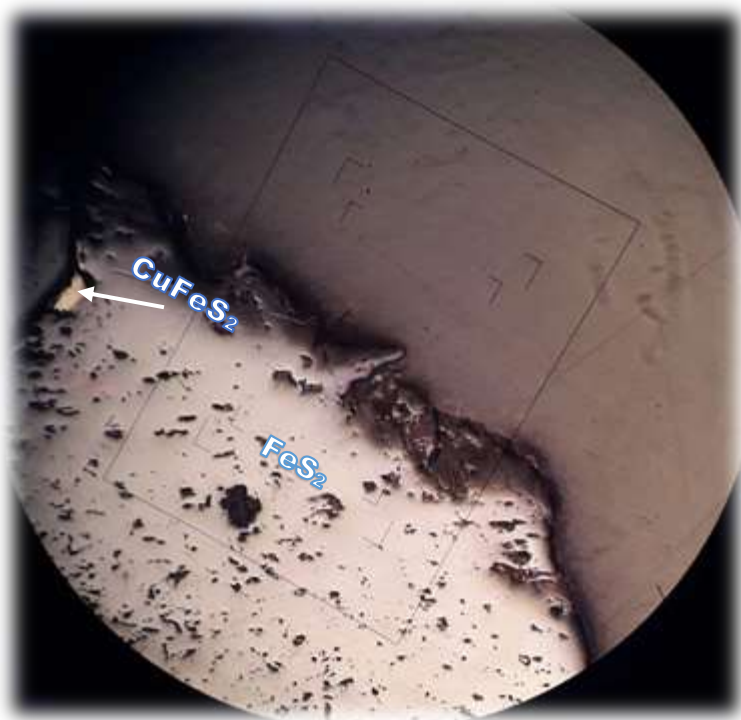


Figura 49 Menografía con Nícoles cruzados y luz polarizada en la cual se puede ver la presencia del mineral de FeS_2 y CuFeS_2 100X

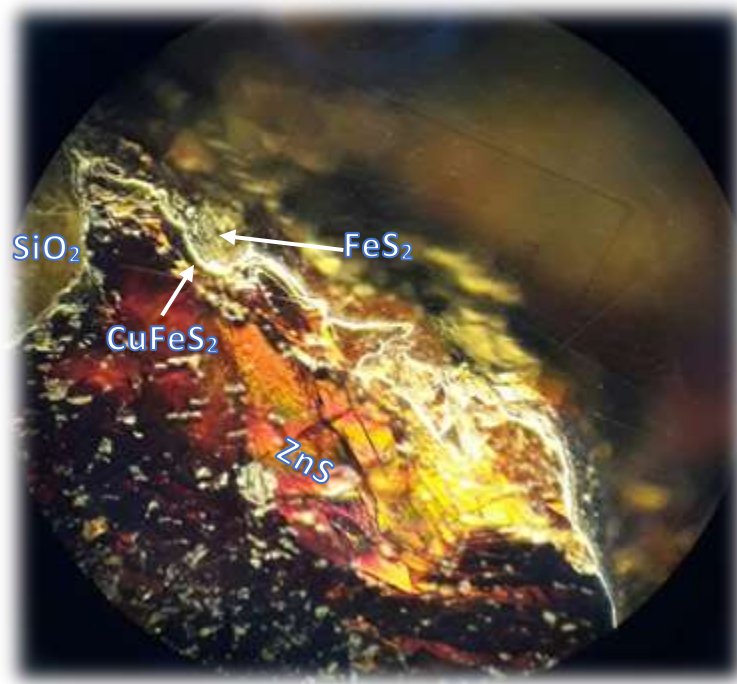


Figura 50 Menografía de Mineral con Nícoles cruzados en la cual se puede ver la presencia de ZnS en el extremo superior. 100X

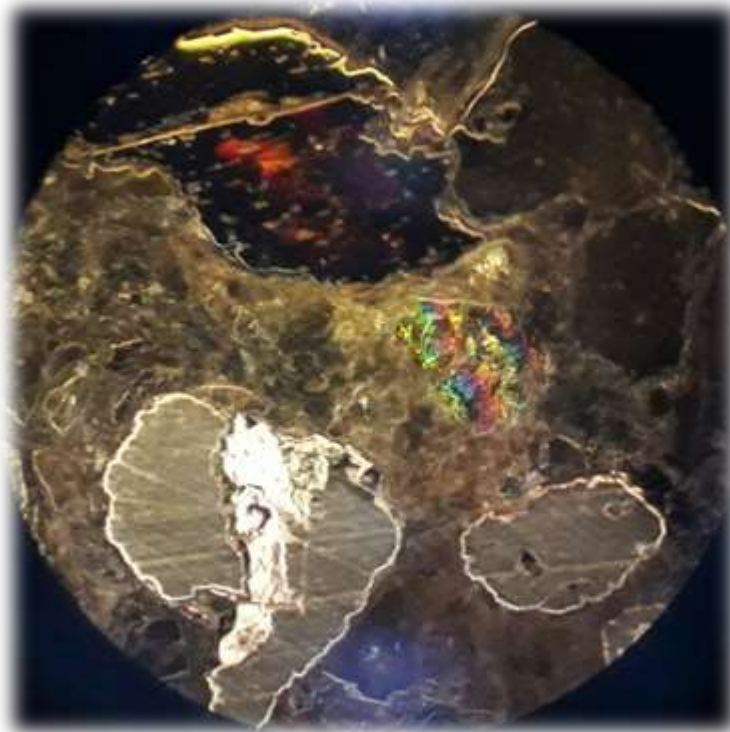


Figura 51 Menografía de mineral con nicoles cruzados en campo claro muestran la presencia de tres porciones de PbS en el extremo inferior a 100X

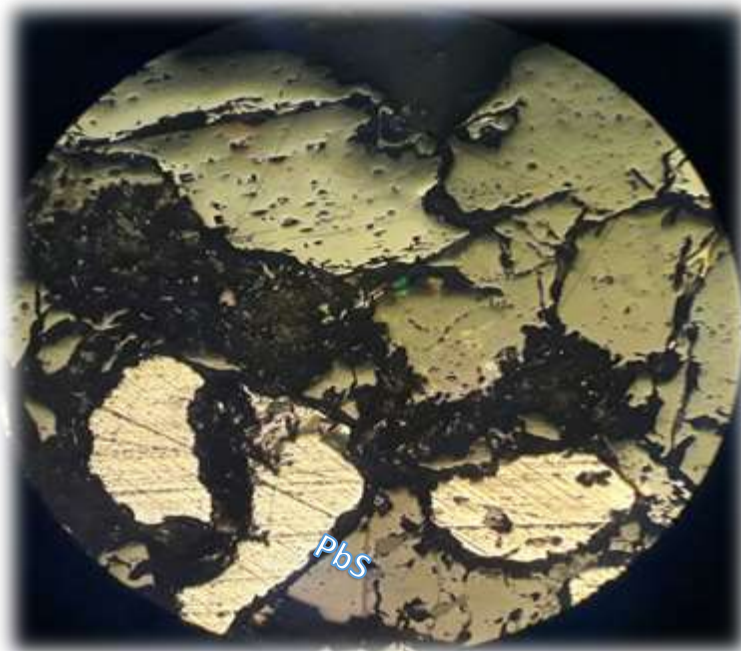


Figura 52 Menografía de mineral con luz polarizada y nicoles cruzados en campo claro muestran la presencia de porciones de PbS a 100X.

Al consultar el diagrama de Pourbaix de la interacción FeS₂ con especies de Cu (ver figura 53), se puede decir que a pH 9, se están teniendo presentes especies oxidadas de Hierro y Cobre. Y por parte de la Galena (ver figura 34), se está dando la formación de azufre elemental sobre su superficie, lo cual implica que la Galena tenga cierto carácter Hidrofóbico en su superficie, haciendo más factible su separación al adsorber el colector por que las demás especies se encuentran deprimidas al adicionar el quebracho.

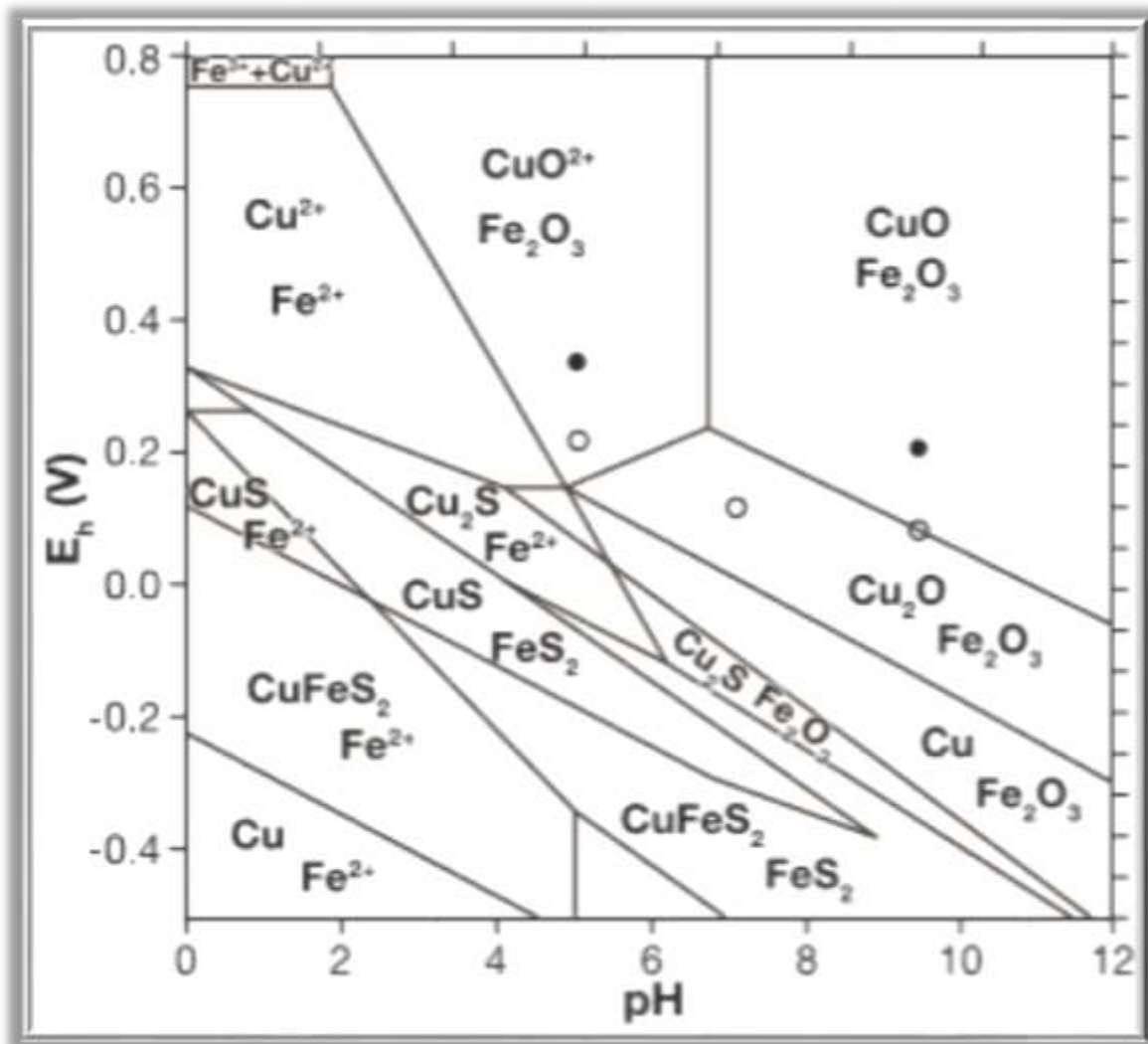


Figura 53 Diagrama Eh-pH para especies de Cu-Fe-S-H₂O

De acuerdo con los valores de potencial obtenidos en la flotación de Celda Denver y observando el diagrama de especies de la figura 53, se tiene que solamente existen especies oxidadas si entre ellos estuvieran presentando una interacción galvánica.

Por el contrario, si se estuviese presentando una interacción galvánica entre las especies Zn-Fe, se estarían presentando sobre sus superficies de los minerales involucrados los iones OH y la reducción de los iones Fe³⁺ por la interacción del Fe en pulpa de mineral, de acuerdo con la figura 35.

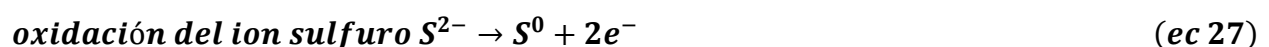
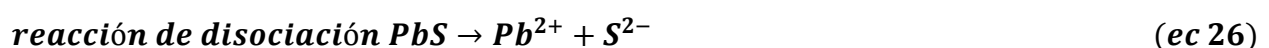
Si se hace presente la formación de estos iones en solución, por el contrario, la Calcopirita tenderá a sufrir ahora una interacción entre la reducción del Fe³⁺ para oxidarse y formar sobre su superficie iones Cu, los cuales ahora se encuentran directamente en interacción con la Esfalerita, que al entrar en contacto hacen un intercambio de iones a modo de formar una capa hidrófoba sobre el mineral de Zinc para flotarlos a el pH en el que se flota la Galena.

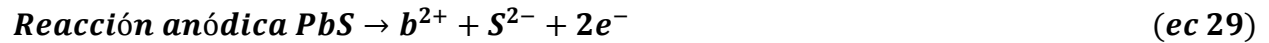
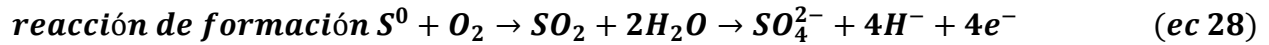
4.5 Posibles equilibrios formados

Una vez terminado con lo anterior, se pueden predecir los equilibrios que se estarían formando sobre la superficie de los minerales principales al estar recuperando determinado valor a un valor de pH específico. Los equilibrios propuestos se mencionan a continuación.

4.5.1 Flotación de Galena

Al tener al mineral de Galena en solución, puede presentar cierta disociación sobre la superficie del mineral quedando la ecuación 26, sin embargo, por existir la presencia de especies oxidantes en solución se tiene la oxidación del ion sulfuro para adquirir la especie de azufre elemental. Este azufre, puede seguir ganando oxidándose por la presencia del oxígeno en solución hasta formar el ion sulfato por la presencia de las moléculas de agua.

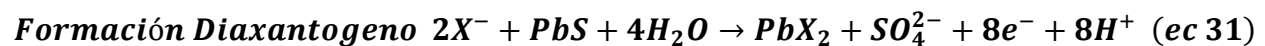




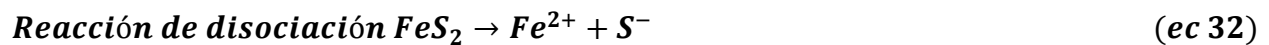
Por otra parte, se tiene la oxidación del Xantato, el cual, pasa a adsorberse en la superficie del mineral siempre y cuando se dé la formación del Dixantógeno. Ya que, de no formarse esta especie, se podría formar la especie de sal metálica que desfavorecería la hidrofobicidad de cualquier mineral.



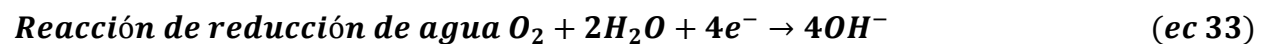
Al presentarse estos equilibrios de oxidación, se estaría formando sobre la superficie de la Galena una especie de capa hidrófoba que permita la flotación por parte de la Galena.



Por parte del mineral de Pirita, sufre una disociación en su superficie debido a su carácter activo frente al mineral de Galena.



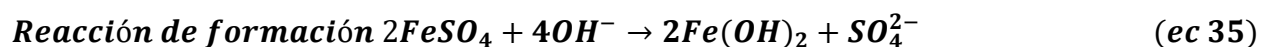
Además de la reacción de reducción sobre la superficie del mineral de Pirita, en el seno del fluido existe la reducción del Oxígeno suministrado en conjunto con las moléculas de agua, formando las especies.



Al existir especies de ion sulfato, pueden interactuar con las especies de SO_4^{2-} para formar el sulfato de hierro, el cual se da como reacción intermediaria.



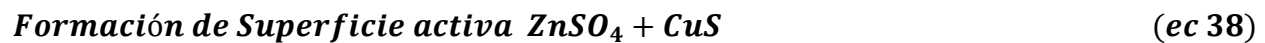
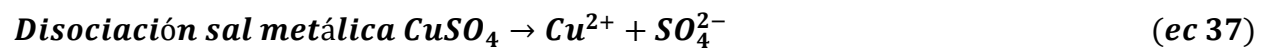
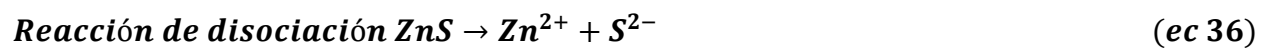
De la reacción de reducción de agua, se desprenden iones Hidroxilo que interactúan con el sulfato de hierro para darse la formación del Hidróxido de Hierro.



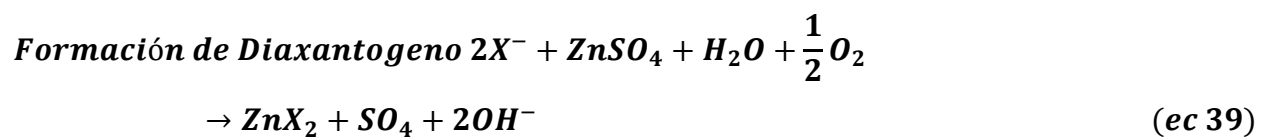
Al darse la formación del hidróxido de hierro, se comienza a dar la interacción con el depresor añadido (quebracho-T5), el cual suele ser afín a cualquier mineral con el cual pueda formar tanto puente de hidrógeno o complejos mediante la unión de sus grupos OH. Es por lo que se puede dar la depresión del mineral de Pirita, ya que forman sobre la superficie del mineral una capa hidrofílica que inhibe su flotación.

4.5.2 Flotación de Zinc

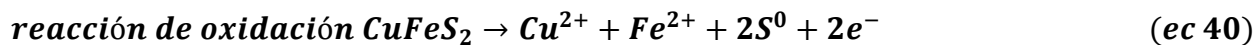
Para la flotación de Zinc, ocurre la disociación sobre su superficie del mineral para que una vez que se añade una sal metálica permita la activación del zinc en su superficie. De lo cual, ocurre el siguiente equilibrio.



La formación del sulfato de zinc sobre la superficie del mineral de Esfalerita sirve como un compuesto intermedio para poder darse la formación del Dixantógeno de Zn sobre la superficie del mineral, con el fin de volver la superficie de la Esfalerita Hidrófoba.



De esta forma, se puede dar la recuperación del mineral de Esfalerita, sin embargo, al realizar la flotación selectiva, ocurrió un tipo de activación temprana debido a que el concentrado de Galena contiene un gran porcentaje de Zinc. Como ya se mencionó con anterioridad, esto pudo pasar principalmente por dos motivos; uno de ellos se pudo deber a un exceso de tiempo de flotación del concentrado de Galena y al existir un tipo de reactivo limitante, se dio la activación de la Esfalerita. La segunda causa puede ser por la presencia del mineral de Calcopirita, el cual puede influir en la activación de la Esfalerita. Ya que en su superficie presenta la oxidación de especies que favorecen la activación de la Esfalerita.



Con lo cual, al tener ya ciertas especies en el sistema, permiten el intercambio de iones Cu con la Esfalerita, para desestabilizarla y poder volverla Hidrófoba.

De esta manera, se puede explicar los diferentes equilibrios que se encuentran presentes en la flotación de minerales sulfurados de menas complejas.

4.5.3 OPF en el concentrado de PbS

De acuerdo con los valores de potencial obtenidos EN los concentrados de flotación PbS, se graficó el porcentaje de recuperación de galena (Líneas superiores) y pirita (Líneas inferiores). De lo cual se puede decir que se tienen las máximas recuperaciones de PbS con menor contenido de FeS₂ a un valor de potencial de aproximadamente 290mV-300Mv. (ver figura 54)

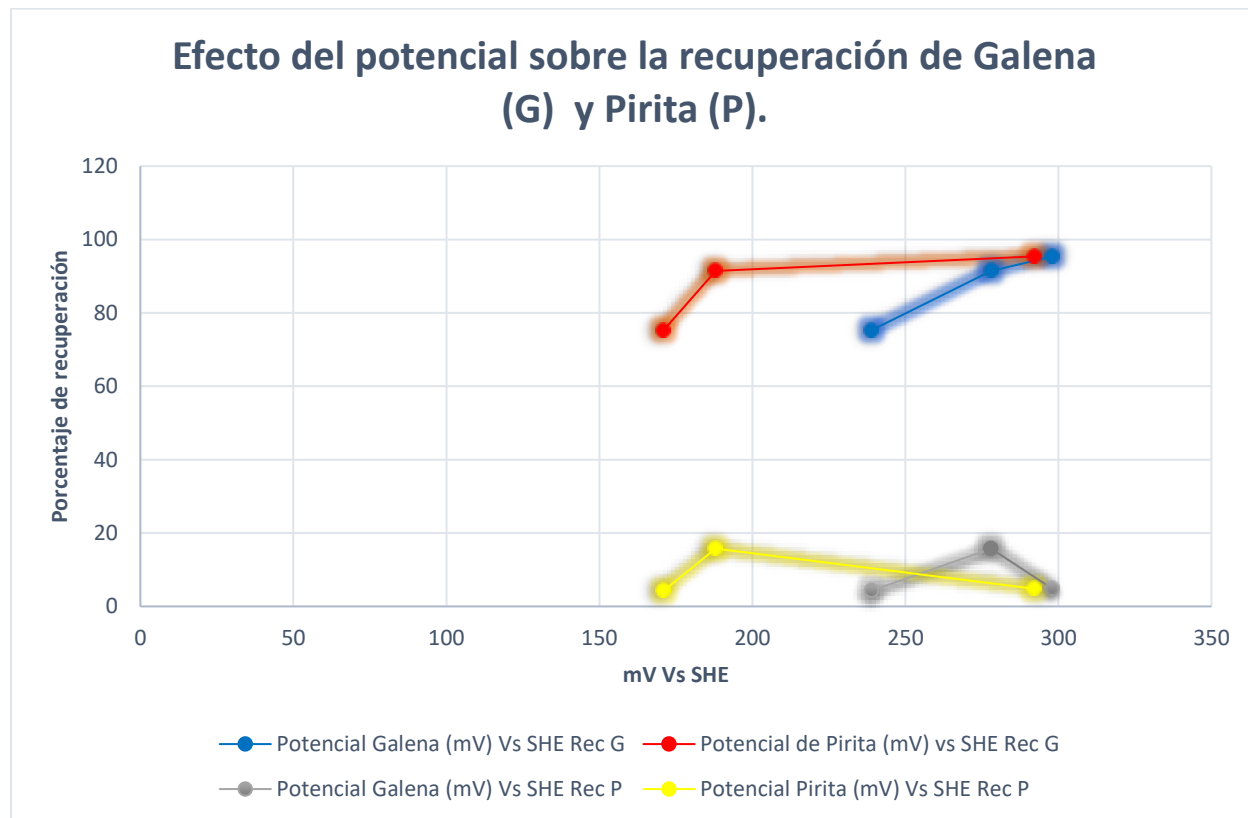


Figura 54 Porcentaje de recuperación de mineral de pirita y galena a diferentes valores de pH bajo las mismas condiciones de recuperación en respuesta a los valores de potencial obtenidos al terminar el estudio de concentración de PbS.

En la figura 54, se puede observar que en principio se tienen los valores de potencial del electrodo de pirita y galena con una diferencia aproximada de 60mV. Sin embargo, conforme aumentan los valores de potencial, se tiene una recuperación de galena mayor con una depresión de pirita bastante considerable, lo cual confirma que a valores de potencial más anódicos se tendrá mayor recuperación de PbS con prácticamente ausencia de pirita, si se considera que en celda Hallimond se tiene una recuperación del 37% aproximadamente (ver tabla 15).

NOTA. Este trabajo fue realizado en las mejores condiciones posibles para poder controlar las diferentes variables que se tienen al realizar una flotación selectiva. Las principales variables que se deben controlar son:

- *Control de Aire, el cual hará posible la oxidación de ciertas especies que favorezcan la flotación del mineral.*
- *El empleo de electrodos de mineral tiene cierto grado de complejidad que se puede controlar con la renovación de su superficie sin dejar irregularidades en ella.*
- *Tiempo de flotación de Galena es indispensable para no crear interacciones entre minerales que desfavorezcan la flotación selectiva de los minerales.*

Capítulo 5.

5 Conclusiones

- La adición de Xantato etílico de potasio como colector de valores estratégicos en la flotación selectiva, provoca un efecto anódico sobre la superficie de mineral de PbS y ZnS.
- Conforme aumenta el empleo de depresor en el intervalo 10-20 ppm afecta de manera directa en la disminución de recuperación del mineral de Pirita principalmente en el rango de pH 7-10.
- El uso de depresor es efectivo en el rango de pH 8-10 empleando 15 ppm debido a que existe un carácter más catódico en la superficie del mineral de Pirita.
- Cuando se tiene la interacción de la Pirita con presencia de cualquier otro mineral sulfurado, existe mayor oxidación por parte del otro(s) mineral presente, lo cual hace factible la depresión con la adición de quebracho como depresor.
- Los estudios de medición de potencial de reposo y OPF son posibles al realizarse en una Celda Hallimond, ya que facilitan y minimizan el estudio cinético de cualquier mineral.
- La presencia de oxígeno favorece la adsorción del Xantato en la superficie de ciertos minerales, como lo son la Galena y la Esfalerita.
- En la flotación selectiva de PbS-ZnS se pudo enviar la mayor parte del concentrado de FeS₂ a las colas empleando 15ppm de depresor.

- Los tiempos de flotación influyen de manera directa en la recuperación de ZnS en presencia de CuFeS_2 .
- Los valores de potencial disminuyen después de que es adsorbido el colector en su superficie, ya que al adoptar el carácter hidrofóbico el potencial de la interfase disminuye y es posible su flotación del mineral de Pirita al formar el Dixantógeno.
- Cuando se da la aireación de la pulpa de mineral, los valores de potencial aumentan debido a la presencia de oxígeno que se suministra. Al dejar de abastecer el aire existe la disminución del potencial debido a la interacción del Fe con el O_2 .
- Las mejores recuperaciones de mineral de Galena se pueden tener a pH 9 y flotación de Esfalerita a pH 10.

Capítulo 6.

6 Bibliografía y mesografía

- [1] Nava, J., & González, I. (2007). Las técnicas electroquímicas y los electrodos de pasta de carbono en el estudio de los mecanismos de disolución de minerales metálicos. Boletín de la sociedad química de México, 1(1), 2-18.
- [2] Cámara Minera de México, Informe anual 2017, LXXX Asamblea general ordinaria, (2017), 75 p. <https://www.camimex.org.mx/files/6915/0058/3992/04-Info17.pdf>
- [3] Restrepo, E. M., Bedoya, L. O., Correa, J. D. O., & Godoy, M. A. M. (2011). Flotación diferencial de sulfuros en celda Hallimond, mediada por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Informador Técnico, 75.
- [4] José Vidalón Gálvez, Reactivos de flotación de minerales oxidados y no metálicos, Colegio de ingenieros del Perú, (2004), 52p.
- [5] Sotillo Zevallos, F. (1985). Sulfurización y flotación de cerusita y galena. Tercer Simposium de Metalurgia, Universidad Nacional de Ingeniería, 73-93.
- [6] Doria María Naranjo Flores, Flotación directa del oro nativo grueso, como sustituto de la amalgamación tradicional, UNC, tesis, (2012), 34-35p.
- [7] CAMIMEX, Estadísticas, Informe anual 2017, LXXX Asamblea general ordinaria, (2017), 37 p. <https://www.camimex.org.mx/files/2615/0092/9348/05-Info17.pdf>
- [8] Ubillus Limo, Julio. Estudio sobre la presencia del plomo en el medio ambiente de Talara. Tesis digital, Capítulo 4. 2p.
http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/Tesis/Ingenie/ubillus_lj/cap2.pdf
- [9] Gonzalo Duque Escobar, Manual de geología para ingenieros, capítulo 5, los minerales, Colombia, 112p. <http://www.bdigital.unal.edu.co/1572/269/minerales.pdf>
- [10] Sitio de proveedores de reactivo de flotación del Perú
<http://www.renasa.com.pe/espumantes.html>

- [11] Ramírez Reyes Roberto, Estudio de la depresión de pirita empleando T5, en el proceso de flotación selectiva plomo-zinc, a través de estudios de potencial Z, Tesis, UNAM CDMx, (2017).
- [12] Cárdenas Díaz Roxana, Estudio para disminuir consumo de cal en planta concentradora Codelco andina, Tesis, Universidad católica de Valparaíso, (2014), 12-15p
- [13] S.R. Rao, Surface Chemistry of froth flotation, edition second, volumen 2, Jan Leja, (2014), 723p.
- [14] Grupo INFRA <http://grupoinfra.com/sites/default/files/libreria-de-descargas/flotacion-pbs-asistida.pdf> consultado el día 19/09/2017
- [15] Qin, W., Wang, X., Ma, L., Jiao, F., Liu, R., Yang, C., & Gao, K. (2015). Electrochemical characteristics and collectorless flotation behavior of galena: With and without the presence of pyrite. *Minerals Engineering*, 74, 99-104.
- [16] Alireza Jodavi, (2013); Sulphide Mineral Flotation A New Insight Into Oxidation mechanism; Licentiate thesis; Lulea University of Technology, Sweden, pp:25,59 "
- [17] Wang, X. H., & Forssberg, K. E. (1991). Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. *International journal of mineral processing*, 33(1-4), 275-290.
- [18] Page, P. W., & Hazell, L. B. (1989). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of potassium amyl xanthate (KAX) adsorption on precipitated PbS related to galena flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 25(1-2), 87-100
- [19] Kawatra, S. K. (2002). Froth Flotation-fundamental principles. Research, Michigan Technical University, 1-30.
- [20] Arenas, J. G. Efecto del hierro en la flotación del zinc. TECSUP, pp: 4-9
- [21] Greet, C. J. (2002). Galena flotation: Hellyer Mine case study. University of South Australia.

- [22] GÖKTEPE, F. (2002). Effect of pH on pulp potential and sulphide mineral flotation. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 26(4), 309-318.
- [23] Nakazawa, H., & Iwasaki, I. (1985). Effect of pyrite-pyrrhotite contact on their floatabilities. *Miner. Metall. Process*, 2(4), 206-220.
- [24] Rao, S. R., & Finch, J. A. (1988). Galvanic interaction studies on sulphide minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 27(4), 253-259.
- [25] Carrillo R.J. at.. (2007), Textura y geoquímica de la esfalerita del depósito de Au de Palai-Islica: Desde el color hasta su origen. Depto. De mineralogía y petrología, Universidad de Granada, http://www.ehu.eus/sem/macla_pdf/macla7/macla7_103.pdf
- [26] Zamora F. M. (2002), La industria de la pirita en el sitio clásico tardío de Aguateca, Guatemala,
<http://www.asociaciontikal.com/v2/wp-content/uploads/2017/01/59.01Zamora-en-PDF.pdf>.
- [27] Matis, K. A. (Ed.). (1994). *Flotation science and engineering*. CRC Press.
- [28] Garrido G.E, (2015), Estudios de potencial Z sobre la sulfuración de un mineral de malaquita y su aplicación en la flotación, tesis.

6.1 Bibliografía de las figuras.

[1] Molécula elaborada con herramienta en línea
<http://biomodel.uah.es/en/DIY/JSME/draw.es.htm>

[2]- [3] Cárdenas Díaz Roxana, Estudio para disminuir consumo de cal en planta concentradora Codelco andina, Tesis, Universidad católica de Valparaíso, (2014), 12-15p

[4]https://ocw.uca.es/pluginfile.php/2173/mod_resource/content/1/Leccion_8_Doble_Capa.pdf

[5] Poémape Grados A.M, Fundamentos de flotación de minerales,
<https://es.slideshare.net/Shvana/coloides-35215239>

[6] Somoza J.A. Construcción y caracterización de electrodos de vidrio/ITO/PANI para la medición de pH. E-AC vol 35 no3 La Habana, 2014,

[7] Wenqing Qin et al., Electrochemical characteristics and collectorless flotation behavior of galena: With and without the presence of pyrite, ScienceDirect, Minerals Engineering,74 (2015) 99-104

[33-34-52] Alireza Jodavi, (2013); Sulphide Mineral Flotation A New Insight Into Oxidation mechanism;Licentiate thesis; Lulea University of Technology, Sweden,pp:25,59

[38] Wang, X. H., & Forssberg, K. E. (1991). Mechanisms of pyrite flotation with xanthates. International journal of mineral processing, 33(1-4), 275-290

[39] Page, P. W., & Hazell, L. B. (1989). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of potassium amyl xanthate (KAX) adsorption on precipitated PbS related to galena flotation. International Journal of Mineral Processing, 25(1-2), 87-100

[40]http://www.ipicyt.edu.mx/Ciencias_Ambientales/areas_ciencias_ambientales_lab_analitico.php

7 ANEXO I

En este apartado, se encuentran todas las ecuaciones y cálculos para poder hacer posible este trabajo

7.1 Celda Hallimond

Tabla 19 Cálculo de soluciones Buffer empleadas para regular el pH.

pH	Reactivos	PM (g/mol)	densidad (g/cm ³)	Concentración	Cantidad reactivo
6	CH ₃ -COOH (C ₂ H ₄ O ₂)	60.05	1.05	0.05M	0.21mL
	CH ₃ -COOH + Na(OH)	82.03	1.53	0.05M	4.8226g
7	CH ₃ -COOH (C ₂ H ₄ O ₂)	60.05	1.05	0.05M	0.02mL
	CH ₃ -COOH + Na(OH)	82.03	1.53	0.05M	5.0939g
8	H ₃ BO ₃	61.83	1.44	0.05M	3.6534g
	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381.37	-	0.05M	1.3062g
9	H ₃ BO ₃	61.83	1.44	0.05M	8.7715g
	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381.37	-	0.05M	2.4428g
9.5	H ₃ BO ₃	61.83	-	0.005M	0.1005
	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381.37	-	0.005M	1.7638g
10.5	Na ₂ HPO ₄	191.96	-	0.005M	0.019g
	Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O	380.12	-	0.005M	2.3773g

Para determinar la concentración de las soluciones buffer de pH se empleó un sistema de ecuaciones empleando la ecuación de Henderson-Hasselbalch, tal como se ve a continuación.

$$pH = pKa + \log \frac{base}{ácido} \quad (ec 41)$$

$$[ácido] + [base] = concentración total \quad (ec 42)$$

Despejando de la ecuación 45, se tiene

$$[base] = 10^{pH-pKa} [ácido] \quad (ec 43)$$

Sustituyendo la ecuación 46 en la ecuación 45, se tiene:

$$[ácido] + 10^{pH-pKa} [ácido] = concentración total \quad (ec 44)$$

Simplificando la ecuación 47, se consigue obtener la expresión siguiente:

$$[\text{ácido}] = \frac{\text{concentración total}}{(1 + 10^{pH-pK_a})} \quad (\text{ec 45})$$

La ecuación 48 corresponde a la concentración del ácido expresada en concentración molar.

Para determinar la concentración de la base, se despeja la concentración de la ecuación 45 y se sustituye con la expresión de la ecuación 48

Posterior a ello, se determina la concentración expresada en gramos empleando conversión de unidades. Pasando de concentración molar a gramos o mL, empleando la densidad de la especie.

$$M = \frac{\text{mol}}{L} \times \frac{g}{\text{mol}} (\text{peso molecular}) \times L (\text{volumen}) = \text{gramos de reactivo} \quad (\text{ec 46})$$

Cuando se requiere obtener un volumen de algún reactivo, se hace empleo de la densidad. Una vez que se consigue obtener los gramos de reactivo empleando la ecuación 6, se obtiene la ecuación 7.

$$(\text{ec 35}) \times \frac{\left(\frac{1m}{100cm}\right)^3 \times \left(\frac{1000L}{1m^3}\right) \times \left(\frac{1000mL}{1L}\right)}{\left(\text{densidad} \frac{g}{cm^3}\right)} = mL \text{ de reactivo} \quad (\text{ec 47})$$

Para el cálculo de reactivos en celda Denver, solo se cambia el volumen en cada una de las ecuaciones en donde se hizo el cálculo para Celda Hallimond.

7.2 Celda Denver

A continuación, se enumeran las ecuaciones necesarias para realizar el balance metalúrgico de la flotación selectiva Pb-Zn

Para el balance de concentrado de Galena

$$(F)x \left(\frac{X_F^{Pb}}{100} \right) = (C)X \left(\frac{X_C^{Pb}}{100} \right) + Tx \left(\frac{X_T^{Pb}}{100} \right) \quad (ec 48)$$

De donde:

F=alimentación

C=Concentrado

T=Colas

X=% Ley

Para el balance de concentrado de Zinc

$$(F)x \left(\frac{X_F^{Zn}}{100} \right) = (C)X \left(\frac{X_C^{Zn}}{100} \right) + Tx \left(\frac{X_T^{Zn}}{100} \right) \quad (ec 49)$$

Para el balance de concentrado de Galena

$$(F)x \left(\frac{X_F^{Fe}}{100} \right) = (C)X \left(\frac{X_C^{Fe}}{100} \right) + Tx \left(\frac{X_T^{Fe}}{100} \right) \quad (ec 50)$$

Para calcular el contenido metálico de cada especie se puede emplear la siguiente ecuación.

Para Galena

$$CM_C^{Pb} = \left(\frac{X_F^{Pb}}{100} \right) \quad (ec 51)$$

Para Esfalerita

$$CM_C^{Zn} = \left(\frac{X_F^{Zn}}{100} \right) \quad (ec\ 52)$$

Para Pirita

$$CM_C^{Fe} = \left(\frac{X_F^{Fe}}{100} \right) \quad (ec\ 53)$$

Por último, para determinar el % de recuperación de mineral se realiza la siguiente operación.

$$\%Rec_C^{Pb} = \frac{CM_C^{Pb}}{CM_T^{Pb}} \times 100 \quad (ec\ 54)$$

De esta manera, se realiza el balance para cada especie en los concentrados de Pb-Zn y colas de flotación.

8 Anexo II

8.1 Cálculo de concentración de reactivos para flotación

8.1.1 Depresor

Cálculo para la determinación de depresor a una concentración de 10ppm

$$\left(\frac{10mg}{L}\right) \times \left(\frac{1L}{1000mL}\right) \times (122mL) = 1.22mg = 1.2 \times 10^{-3}g T5 \quad (ec 55)$$

Cálculo para la determinación de depresor a una concentración de 15ppm

$$\left(\frac{15mg}{L}\right) \times \left(\frac{1L}{1000mL}\right) \times (122mL) = 1.83mg = 1.8 \times 10^{-3}g T5 \quad (ec 56)$$

Cálculo para la determinación de depresor a una concentración de 20ppm

$$\left(\frac{20mg}{L}\right) \times \left(\frac{1L}{1000mL}\right) \times (122mL) = 2.44mg = 2.4 \times 10^{-3}g T5 \quad (ec 57)$$

8.1.2 Colector

Para la determinación de la cantidad necesaria, se hicieron los cálculos correspondientes.

$$PM XEK = \frac{160.299g}{mol}$$

$$\left(\frac{1.5 \times 10^{-4}mol}{L}\right) \times \left(\frac{160.299g}{mol}\right) \times (0.122L) = 2.9 \times 10^{-3}g XEK \quad (ec 58)$$

8.1.3 Activador

Para determinar la cantidad necesaria de CuSO_4 a una concentración de $1.5 \times 10^{-4} \text{M}$ se hizo el cálculo siguiente:

$$PM \text{ CuSO}_4 = \frac{160.299 \text{g}}{\text{mol}}$$

$$\left(\frac{1.5 \times 10^{-4} \text{mol}}{L} \right) \times \left(\frac{249.685 \text{g}}{\text{mol}} \right) \times (0.122 \text{L}) = 4.6 \times 10^{-3} \text{g CuSO}_4 \quad (\text{ec } 59)$$

8.2 Tablas y figuras complementarias de la experimentación realizada en celda Hallimond.

Tabla 20 Valores de porcentajes de recuperación de mineral pirita y galena a diferentes valores de pH con adición de depresor a diferentes concentraciones.

	XEK		10ppm		15ppm		20ppm	
	% Recuperación		%Recuperación		%Recuperación		%Recuperación	
pH	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena
6	4.15	16.85	3.84	2.58	4.02	2.97	2.76	1.98
7	93.69	17.96	33.54	10.69	52.19	5.12	17.81	3.29
8	69.91	84.53	31.17	14.55	47.6	9.51	52.82	5.79
9	54.12	16.05	8.28	15.29	13.73	5.74	5.93	5.89
9.5	29.16	8.73	16.7	6.55	28.13	2.24	20.23	2.02
10.5	50.9	3.89	40.45	3.21	39.55	2.72	43.88	2.89

Tabla 21 Valores de porcentajes de recuperación de mineral pirita y galena a diferentes valores de pH con adición de mezcla de depresor y colector.

pH	XEK		XEK+T5 10ppm		XEK+T5 15ppm		XEK+T5 20ppm	
	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena
6	4.15	16.85	3.40	2.89	3.54	15.23	1.71	4.96
7	93.69	17.96	85.43	15.83	77.79	13.82	84.45	8.65
8	69.91	84.53	60.91	78.13	36.52	80.65	57.72	79.46
9	54.12	16.05	33.75	9.77	16.66	19.71	34.81	4.79
9.5	29.16	8.73	16.22	3.71	26.72	5.21	16.41	3.89
10.5	50.9	3.89	32.89	3.52	25.92	1.98	41.89	3.06

Tabla 22 Valores de porcentajes de recuperación de mineral pirita y galena a diferentes valores de pH con adición de mezcla de depresor, colector y activador.

pH	XEK		XEK+10+Act		XEK+15+Act		XEK+20+Act	
	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena	Pirita	Galena
6	4.15	16.85	2.47	12.86	3.13	2.89	3.34	2.86
7	93.69	17.96	64.05	14.31	76.74	15.83	56.89	8.34
8	69.91	84.53	44.50	65.32	61.46	44.46	67.62	20.47
9	54.12	16.05	45.70	9.33	45.33	6.30	32.20	6.10
9.5	29.16	8.73	25.19	4.06	20.59	3.03	18.97	3.05
10.5	50.90	3.89	46.39	3.31	43.73	2.79	41.87	2.53

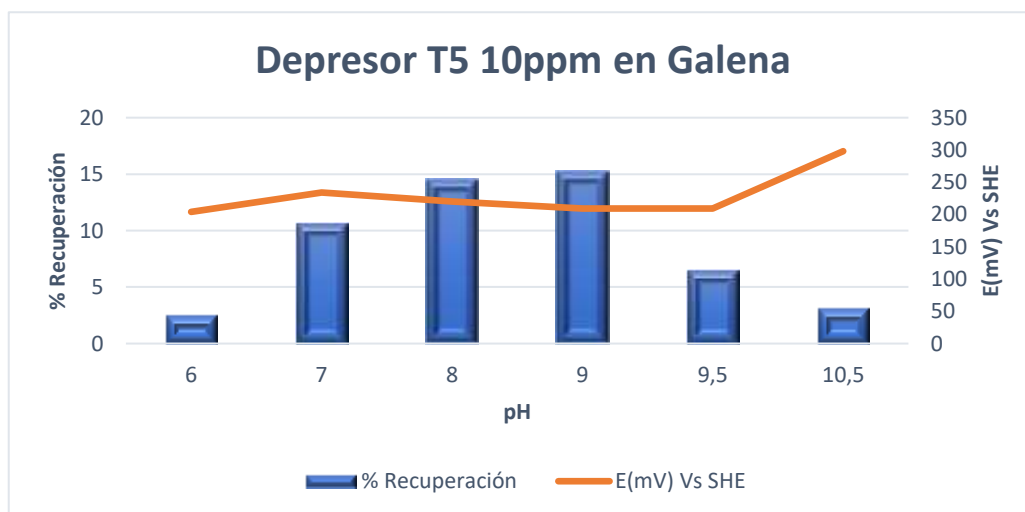


Figura 55 Porcentaje de recuperación de galena en adición de 10 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.

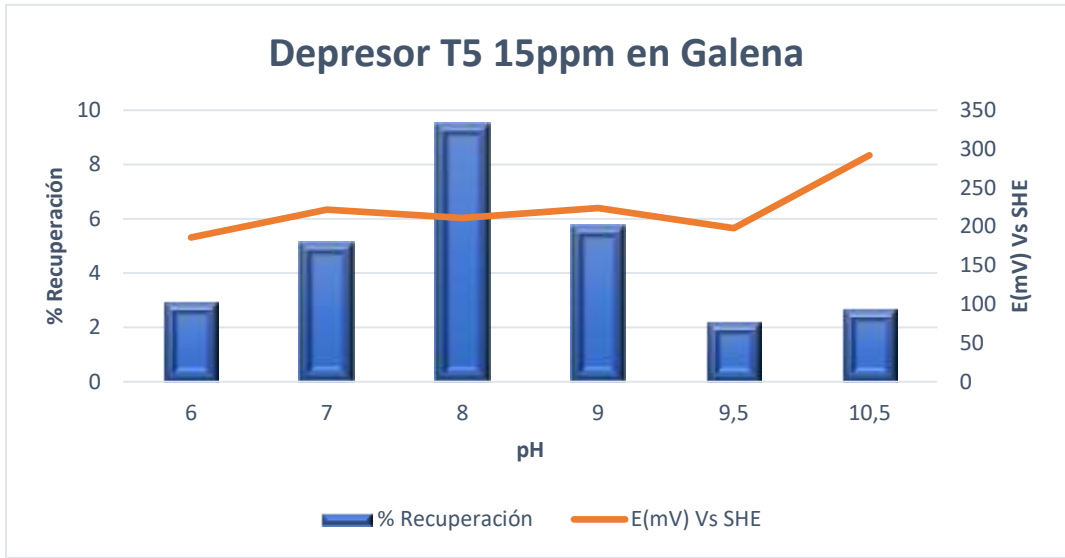


Figura 56 Porcentaje de recuperación de galena en adición de 15 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.

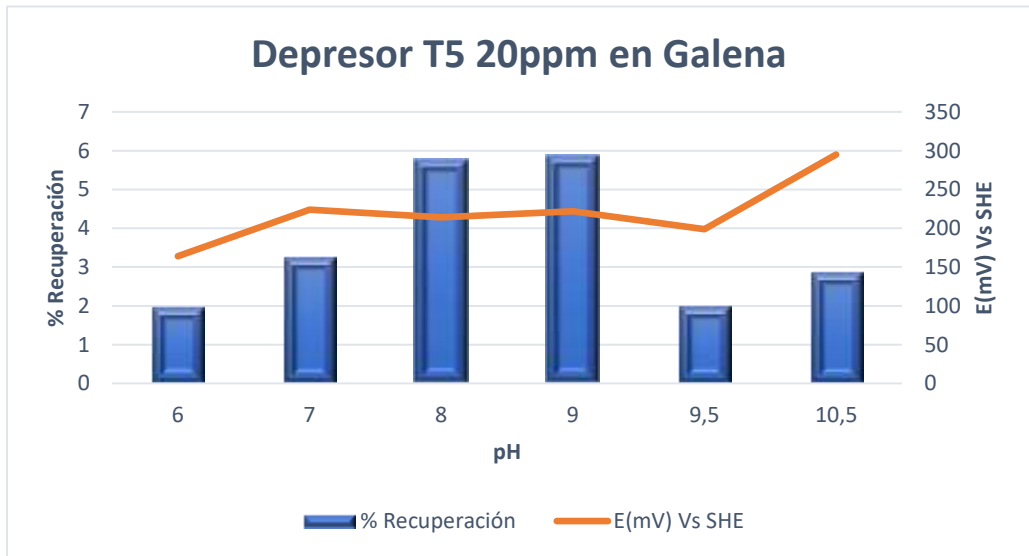


Figura 57 Porcentaje de recuperación de galena en adición de 20 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.

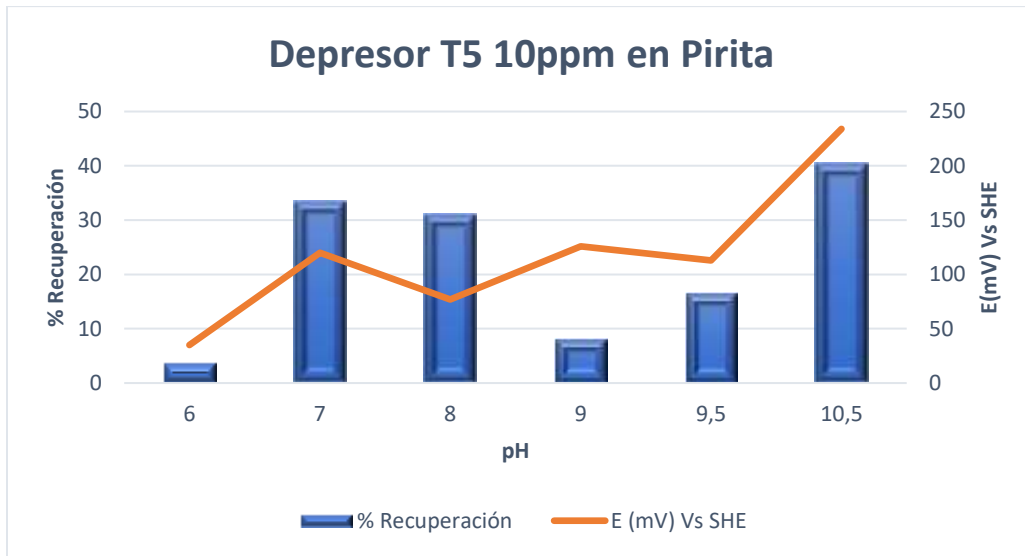


Figura 58 Porcentaje de recuperación de pirita en adición de 10 ppm de depresor y valores OPF expresado en mV Vs SHE.

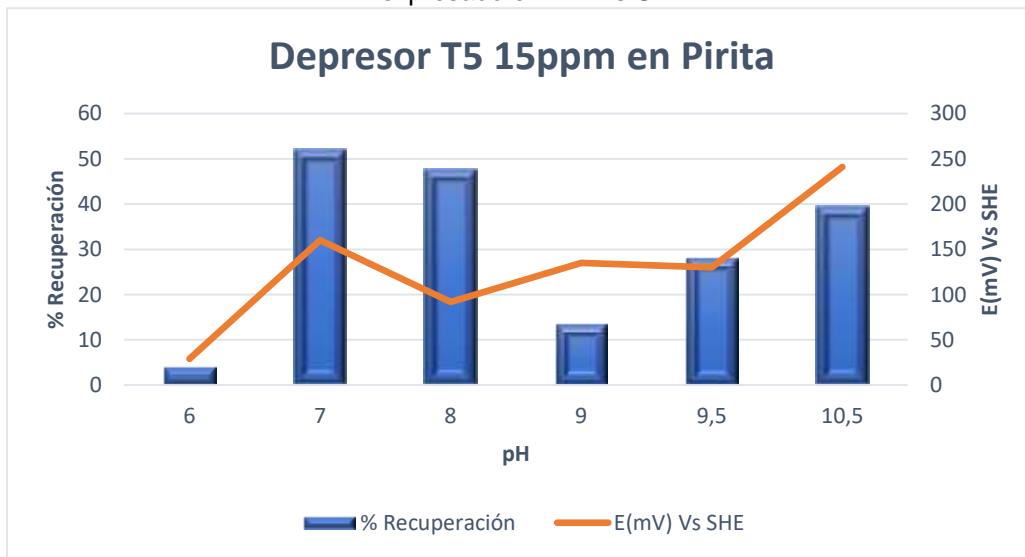


Figura 59 Porcentaje de recuperación de pirita en adición de 15 ppm de depresor y valores OPF expresado en mV Vs SHE.

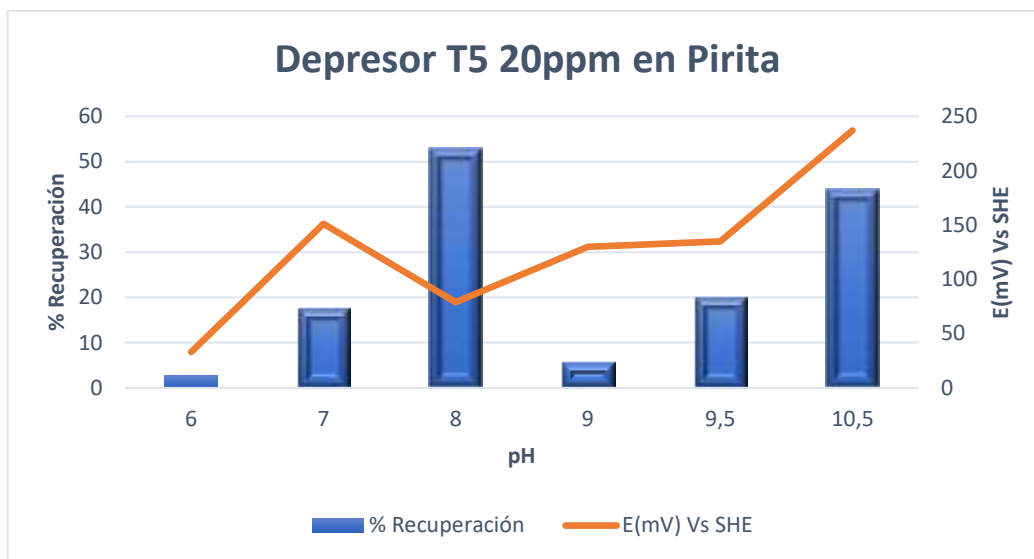


Figura 60 Porcentaje de recuperación de pirita en adición de 20 ppm de depresor y valores de OPF expresado en mV Vs SHE.

8.3 Tablas complementarias de la experimentación en celda Denver.

Tabla 23 Balance Metalúrgico de la concentración de valores de PbS-ZnS con impurezas de Fe. La recuperación de galena fue a pH 7 y la flotación de esfalerita se hizo a valor de pH 10.

Balance Metalúrgico pH 7-10											
Producto	Peso(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Recup Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado Pb	11.4	5.32	6.93	19.92	3.57	0.79	2.27	0.41	75.31	53.77	4.31
Concentrado Zn	11	5.13	0.26	13.21	6.47	0.03	1.45	0.71	2.73	34.41	7.53
Colas	192	89.55	0.12	0.26	4.34	0.23	0.50	8.33	21.96	11.82	88.16
Alimentación	214.4	100.00	0.49	1.97	4.41	1.05	4.22	9.45	100.00	100.00	100.00

Tabla 24 Balance Metalúrgico de la concentración de valores de PbS-ZnS con impurezas de Fe. La recuperación de galena fue a pH 8 y la flotación de esfalerita se hizo a valor de pH 10.

Balance Metalúrgico pH 8-10											
Producto	Peso(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Recup Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado Pb	25.2	11.03	19.27	19.08	4.81	4.86	4.81	1.21	91.47	88.97	15.75
Concentrado Zn	6.7	2.93	2.65	4.79	4.37	0.18	0.32	0.29	3.34	5.94	3.81
Colas	196.5	86.03	0.14	0.14	3.15	0.28	0.28	6.19	5.18	5.09	80.44
Alimentación	228.4	100.00	2.32	2.37	3.369	5.31	5.40	7.69	100.00	100.00	100.00

Tabla 25 Valores de potencial a las diferentes condiciones en donde se adicionaron los diferentes reactivos de flotación y los valores de potencial en el momento en el cual fueron obtenidos los concentrados de mineral.

pH 9-10	Potencial (mV) Vs SHE	
	Pirita	Galena
PR	161	241
Aireación	149	249
Depresor	179	232
Colector	192	232
MIBC	190	262
PbS	292	298
Activador	222	257
MIBC	199	240
ZnS	179	250

Tabla 26 Valores de potencial a las diferentes condiciones en donde se adicionaron los diferentes reactivos de flotación y los valores de potencial en el momento en el cual fueron obtenidos los concentrados de mineral.

pH 8-10	Potencial (mV) Vs SHE	
Condición	Pirita	Galena
PR	114	241
Aireación	120	249
Depresor	127	232
Colector	177	262
MIBC	191	275
PbS	188	278
Activador	198	293
MIBC	208	252
ZnS	215	232

Tabla 27 Valores de potencial a las diferentes condiciones en donde se adicionaron los diferentes reactivos de flotación y los valores de potencial en el momento en el cual fueron obtenidos los concentrados de mineral.

pH 7-10	Potencial (mV) Vs SHE	
Condición	Pirita	Galena
PR	147	241
Aireación	144	248
Depresor	107	222
Colector	166	239
MIBC	171	242
PbS	171	239
Activador	223	262
MIBC	212	235
ZnS	211	233