



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio del efecto de la concentración del CaO en un sistema de flotación selectivo FeS₂-PbS, con el Potencial de reposo y el Potencial de Flotación

T E S I S

***QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA***

P R E S E N T A

CYNTHIA MERAZ BUENDÍA





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: Profesor: Antonio Huerta Cerdán

VOCAL: Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales

SECRETARIO: Profesor: Paola Roncagliolo Barrera

1er. SUPLENTE: Profesor: José Fernando Flores Álvarez

2° SUPLENTE: Profesor: Andrés Vela Avitua

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 006 (PROCESADO DE MINERALES.) DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
METALÚRGICA, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.

M. en C. Antonio Huerta Cerdán
Asesor del tema

Cynthia Meraz Buendía

Sustentante

Índice

Listado de Figuras	5
Listado de Tablas.....	7
Abreviaturas.....	7
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	10
HIPÓTESIS.....	12
OBJETIVOS.....	12
Capítulo I	13
1.1 Marco teórico.....	13
1.1.1 Flotación de minerales.....	13
1.1.1.1 Definición	13
1.1.1.2 Condiciones de flotación	14
1.1.1.3 Reactivos de flotación	15
1.1.1.3.1 Clasificación de los reactivos	15
1.1.1.3.1.1 Colectores.....	16
1.1.1.3.1.2 Modificadores.....	18
1.1.1.3.1.3 Espumantes	19
1.1.1.3.1.4 Depresores	20
1.1.1.3.1.5 Activadores	22
1.1.1.4 Circuito de flotación.....	23
1.1.2 Potenciales	24
1.1.2.1 Oxidación Metálica.....	24
1.1.2.1.1 Potencial de electrodo	25
1.1.2.1.3 Cambio de energía libre	27
1.1.2.1.4 Doble capa eléctrica	28
1.1.2.2 Cinética electroquímica	30
1.1.2.2.1 Electroquímica de minerales sulfurados	30
1.1.2.2.2 Potencial de reposo	30
1.1.2.2.3 Potencial de flotación.....	31

1.1.2.3 Interacciones químicas de minerales sulfurados durante la flotación	32
1.1.2.3.1 Teoría del potencial mixto	34
1.1.2.3.2 Interacción del colector con pirita y galena	36
Capítulo II	39
2.1 Desarrollo experimental	39
2.1.1 Potencial de reposo	40
2.1.1.1 Descripción general del equipo	40
2.1.1.2 Medida de potencial de reposo en electrodos de FeS ₂ y PbS en agua destilada	41
2.1.1.3 Potencial de reposo de FeS ₂ y PbS en XEK (Xantato etílico de potasio)	42
2.1.1.4 Potencial de reposo de FeS ₂ y PbS en T5	43
2.1.2 Potencial de flotación	43
2.1.2.1 Descripción general	43
2.1.2.2 Condiciones de flotación	46
Capítulo III	50
3.1 Resultados y análisis de resultados	50
3.1.1 Circuito abierto (potencial de reposo)	50
3.1.1.1 Resultados de pruebas en agua destilada	50
3.1.1.2 Resultados en solución de XEK 1.5x10 ⁻⁴ M	51
3.1.1.3 Resultados en solución T5 20 ppm	54
3.1.2 Pruebas de flotación selectiva	55
3.1.2.1 Porcentajes de recuperación y ley en los concentrados de Pb y Zn para valores de pH 8, 9,10 y 11	55
3.1.2.2 Relación de potenciales y recuperación en concentrado de Pb y concentrado de Zn	66
Capítulo IV	73
4.1 Conclusiones	73
6. <i>Bibliografía y mesografía</i>	74
Apéndice A	79
Apéndice B	81

Apéndice C	84
Apéndice D	85

Listado de Figuras

Figura I.1 Esquema de flotación por espuma [3]	14
Figura I.2 Estructura molecular Schinopsis Banalsae T5 [12]	22
Figura I.3 Diagrama de una flotación colectiva y flotación selectiva de un sistema PbS-ZnS-FeS ₂ . [17].....	23
Figura I.4 Hierro en disolución. [19].....	25
Figura I.5 Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda electroquímica. [21]	26
Figura I.6 Representación gráfica de la doble capa eléctrica [27]	29
Figura I.7 Reacciones de oxidación y reducción en un mineral. [36].....	35
Figura I.8 Mecanismo de adsorción electroquímica, potencial mixto. [36].....	35
Figura II.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental.	39
Figura II.2 Equipo montado para medidas de potencial de reposo.	41
Figura II.3 Celda de flotación con control semiautomático.	44
Figura II.4 Representación del circuito de flotación selectivo Pb-Zn estudiado. ---	47
Figura II.5 Extracción del concentrado en celda Denver Lab 12	48
Figura III.1 Representación del potencial de reposo de pirita y galena en función del pH ajustado por adición de CaO a 250mL de agua destilada. Circuito abierto.	50
Figura III.2 Representación del potencial de reposo de pirita y galena en función del pH y la concentración de CaO en un sistema con XEK 1.5x10 ⁻⁴ M.	52
Figura III.3 Representación del potencial de reposo para pirita y galena en función del pH a su vez modificado con CaO, en una solución de T5 a 20ppm.	54
Figura III.4 Variación del pH en función de la concentración de CaO (mg/L)	57
Figura III.5 Recuperación y ley de pirita en flotación primaria de Pb en función del pH. Concentrado de Pb.	57
Figura III.6 Recuperación y ley de galena en flotación primaria de Pb en función del pH. Concentrado de Pb.	58
Figura III.7 Recuperación de pirita y porcentajes de ley en pruebas a diferentes pH. Circuito primario de Pb (concentrado de Pb).	59
Figura III.8 Recuperación de galena y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (concentrado de Pb).	60
Figura III.9 Recuperación de pirita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (colas de Pb).	61

Figura III.10 Recuperación de galena y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (colas de Pb). -----	61
Figura III.11 Recuperación de esfalerita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (concentrado de Pb). -----	62
Figura III.12 Recuperación de esfalerita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (colas de Pb). -----	63
Figura III.13 Recuperación de pirita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Zn (concentrado de Zn). -----	63
Figura III.14 Recuperación de galena y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Zn (concentrado de Zn). -----	64
Figura III.15 Recuperación de esfalerita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Zn (concentrado de Zn). -----	65
Figura III.16 Curvas de potenciales en XEK, T5 y en el acondicionamiento para las pruebas de flotación selectiva en concentrado de Pb. Se muestran 4 valores de pH diferentes. -----	67
Figura III.17 Curvas de potenciales de reposo (soluciones XEK y T5) y potenciales de pulpa en etapa de acondicionamiento durante las flotaciones de concentrato de Zn. -----	67
Figura III.18 Recuperación de minerales (pirita y galena) y potencial de pulpa en función del pH, en concentrado de Pb. -----	69
Figura III.19 Recuperación de minerales (pirita y galena) y potencial de pulpa en función de pH, en concentrado de Zn. -----	70

Listado de Tablas

Tabla I.1 Clasificación de colectores [7] -----	17
Tabla I.2 Productos de solubilidad de colectores y sulfuros minerales [8]-----	18
Tabla I.3 Productos de la interacción de minerales sulfurados con XEK (6.5×10^{-4} M a pH7). [37]-----	38
Tabla II.1. Reactivos utilizados en la flotación selectiva. -----	45
Tabla III.1 Variación de pH para cada prueba de flotación realizada, e identificación de pruebas -----	56
Tabla III.2. Pruebas de flotación, condiciones de operación y concentración de los reactivos utilizados en las pruebas.-----	59
Tabla III.3. Porcentajes de ley y recuperación de prueba 7 (7-pH9-11), resultados de la condición más favorable para las pruebas de flotación. -----	66
Tabla III.4 Representación de resultados seleccionados.-----	71

Abreviaturas

Xantato Etilico de Potasio	XEK
Schinopsis Balansae	T5
Metil Isobutil Carbinol	MIBC
Electrodo normal de Hidrógeno	ENH
Revoluciones por minuto	RPM

RESUMEN

Existe cada vez mayor interés en realizar estudios enfocados a la mejora en el control de la flotación en cuanto a la participación de agentes depresores de minerales de hierro. Se tiene conocimiento del uso de CaO como agente depresor de pirita en procesos de flotación selectiva de sulfuros y que también puede ser utilizado como modificador de pH, el cómo interacciona este en la recuperación resulta de interés pues al ser un reactivo alcalino el pH del sistema deberá elevarse y la recuperación en los concentrados será afectada.

Estudios relacionados con la variación del potencial causado por las reacciones redox intrínsecas en los sistemas de flotación, ponen de manifiesto su aplicación en el uso de colectores empleados en este proceso de concentración. Dadas las características de las reacciones que ocurren en las interfaces mineral/solución, es posible entonces operar con potenciales denominados de flotación donde se asiste al control del potencial para ajustar los parámetros de operación de la flotación por espuma. Las reacciones redox de los sulfuros minerales en la pulpa estudiadas ya sea por efecto de celda local o por interacción galvánica, pueden ajustarse también por reacciones redox entre dos o más sólidos minerales diferentes, uno de ellos con el mayor potencial de reposo como cátodo y el otro con el potencial de reposo más bajo, como ánodo.

En el siguiente trabajo se emplean reactivos de bajo impacto ambiental, como depresor se tiene Schinopsis Balansae (T5) y como colector Xantato Etilico de Potasio (XEK) , las pruebas que se presentan mostraran los resultados de la interacción de estos reactivos con CaO al ser empleado como modificador de pH en valores que van de 7 a 11, obtenidos con un cambio de concentración de CaO presente en un sistema de Sulfuros de plomo (PbS), hierro (FeS₂) y zinc (ZnS) con el objeto de mejorar las condiciones de flotación de los valores, con la correspondiente depresión de FeS₂ .Las pruebas constan de mediciones de potencial de reposo para conocer la actividad electroquímica de los minerales (FeS₂- PbS) ante la presencia de los reactivos anteriormente mencionados y

flotaciones selectivas en un mineral complejo para conocer el potencial de flotación así como las condiciones que permitan obtener mejor calidad y mayor recuperación en los concentrados finales.

INTRODUCCIÓN

El proceso de flotación es una de las alternativas más utilizadas para separar selectivamente minerales que contienen especies económicamente valiosas de los que no las tienen (ganga). Para llevar a cabo la separación, el proceso toma ventaja de diferencias de hidrofobicidad superficial entre las especies mineralógicas que componen el mineral. Al ser la flotación un fenómeno de superficie y que es extremadamente sensible al contenido de iones del agua de flotación, las sales solubles del mineral serán muy importantes a considerar ya que ellas estarán en la pulpa, no se trata solo de modificar el pH, sino que el reactivo modificador pueda variar el mismo neutralizando los iones que puedan afectar la flotación. Es por ello que resulta de interés el estudio de CaO en un sistema de sulfuros complejos sabiendo que la cal deprime los sulfuros de hierro en especial pirita, galena, zinc marmatítico y algunos minerales de cobre.

El mineral inmerso en una solución aireada, desarrollará una carga superficial y esto dará lugar a reacciones químicas y electroquímicas. Lo anterior es particularmente relevante en el caso de minerales sulfurados que son inestables en medios acuosos con presencia de oxígeno disuelto. La aplicación de técnicas electroquímicas y mediciones en sistemas de flotación de sulfuros ha establecido que la flotación se encuentra parcialmente gobernada por la interacción electroquímica entre los agentes de flotación (colectores) y los minerales. La interacción de un mineral con un colector sulfhídrico (como un xantato) corresponde a un potencial específico; el valor del potencial depende de la reacción química. [1]

Existen pruebas con respecto a la importancia del potencial en la flotación de minerales de sulfuro. Está establecido que el desarrollo de hidrofobicidad en los minerales de sulfuro surge de un proceso anódico del colector que se asocia con un proceso catódico como la reducción de oxígeno. Puesto que las reacciones anódicas dan lugar al carácter hidrofóbico de la superficie del mineral, existe una clara relación entre la recuperación y potencial de flotación en varios sistemas de flotación. Durante el proceso de flotación, las interacciones galvánicas tienen una

gran influencia por la mezcla de sólidos con actividad electroquímica variable, tales como minerales sulfurados y los metales originados por la corrosión de los medios de molienda (aleaciones de hierro). Los últimos son más anódicos que los sulfuros y consecuentemente afectan la selectividad del proceso.

Resulta entonces importante conocer por algunas técnicas, condiciones que permitan asociar los potenciales de reposo y flotación, los cuales favorezcan al proceso de flotación en el sistema $\text{FeS}_2\text{-PbS-XEK-T5-CaO}$.

En el presente trabajo se realizaron flotaciones selectivas así como medidas de potencial de reposo y potencial de flotación con electrodos de trabajo de FeS_2 y PbS , que permitieron obtener lecturas para evaluar la hidrofobicidad de los minerales en presencia de reactivos como son Schinopsis Balansae (T5) y Xantato Etilico de Potasio (XEK) al interaccionar con CaO empleado como modificador de pH, considerando las posibles reacciones que ocurren en el sistema de estudio se podrán interpretar las lecturas de potencial asociadas con las mejores recuperaciones y calidad de los concentrados.

HIPÓTESIS

Si se conocen la concentración de CaO depresor de pirita que modifica el pH de flotación y a su vez la calidad de Fe deprimido con su correspondiente valor de potencial de flotación y de reposo, podrá controlarse de manera más eficiente el proceso selectivo de menas FeS₂-PbS.

OBJETIVOS

- a) Analizar los efectos de concentración del reactivo depresor CaO y pH en minerales de PbS y FeS₂ a través de la medición del Potencial de reposo y el Potencial de Flotación.

- b) Efectuar flotaciones de los sulfuros (PbS) y (FeS₂), vía celda Denver Lab 12, con la correspondiente comparación de los Potenciales de reposo y Potencial de Flotación.

- c) Obtener las condiciones de máxima recuperación y grado en el circuito de flotación de Pb-Fe.

Capítulo I

1.1 Marco teórico

1.1.1 Flotación de minerales

1.1.1.1 Definición

La flotación por espuma es un método fisicoquímico que está basado en las propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas de los sólidos a separar, comprende el tratamiento químico de una pulpa de mineral, a fin de crear condiciones favorables para el rechazo del medio acuoso, afinidad y adhesión de ciertas partículas minerales a las burbujas de aire. Minerales sulfurados, óxidos, así como metales nativos son recuperados por flotación de espuma. [1]

El proceso consiste en inyectar aire, generando pequeñas burbujas al interior de la pulpa (mineral pulverizado finamente y agua). El conjunto partícula-burbuja asciende a la superficie formando una espuma mineralizada, esto con ayuda de un reactivo conocido como espumante, la cual es removida por medio de paletas giratorias o simplemente por rebalse. El control del comportamiento de las partículas con respecto a las burbujas de aire es regulado por reactivos químicos los cuales afectan directamente las propiedades superficiales de los minerales. En la gran mayoría de los casos la parte del mineral que se hace flotar es la porción valiosa, pero si la constitución de un mineral es tal que el mineral de impureza se encuentra en menor proporción, con respecto al de valor, la porción flotada constituiría la cola, mientras que la porción valiosa quedaría sumergida y se sacaría como pulpa residual. [2]

En la Figura I.1 se presenta un esquema que resume el proceso de flotación por espuma donde se puede observar que los minerales hidrofóbicos son aerofílicos, es decir, tienen afinidad con las burbujas de aire, mientras que los minerales hidrofílicos son aerofóbicos, aquellos que no se adhieren normalmente a ellas.

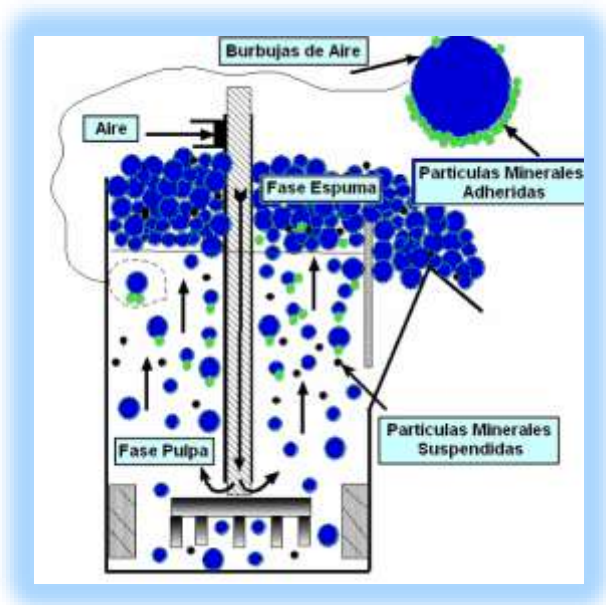


Figura I.1 Esquema de flotación por espuma [3]

1.1.1.2 Condiciones de flotación

El proceso de flotación está dividido en etapas, cada etapa comprende el control de una serie de variables que deben ser controladas pues estas influyen en el resultado final de los concentrados. La primera fase y la de mayor importancia para el arranque del proceso es la etapa de acondicionamiento aquí se podrán medir los potenciales de flotación iniciales una vez que se añadan los reactivos y se ajuste el pH, también es posible deprimir algún mineral o activarlo según se requiera.

Las siguientes etapas del proceso se darán a lo largo de la flotación, en cada una se controlan diferentes variables que pueden ser reguladas a conveniencia. Para controlar la colección o depresión de los minerales se deberán agregar reactivos específicos y cantidades adecuadas, así se estará cumpliendo con la etapa de flotación selectiva. Los reactivos que se añaden en esta etapa son los depresores, activadores y colectores, en algunos casos se puede agregar algún dispersor para asegurarse que la superficie de las partículas de mineral está libre de partículas más finas.

Para la etapa de introducción de gas, se inyectan pequeñas burbujas de aire y se añade un espumante o tensoactivo, el cual se absorbe selectivamente en la interfase gas-liquido (entre el agua y la burbuja) reduce la tensión superficial y genera burbujas de tamaño pequeño. [4]

1.1.1.3 Reactivos de flotación

Sin duda los reactivos son el componente más importante en una flotación, ya que son los que proveen las propiedades requeridas por las partículas para un comportamiento conveniente en su recuperación, muy pocos minerales presentan una alta flotabilidad sin uso de reactivos (grafito, talco, azufre y unos pocos más). Además de que una flotación no se podrá realizar sin el uso de espumantes o modificadores del medio. La forma en que influyen los reactivos de flotación es tan importante que no solo dependerá de sus propiedades individuales si no de la combinación de reactivos utilizados a lo largo del proceso, así como las cantidades suministrada, tiempos y formas de adición.

La selección adecuada de reactivos deberá considerar las variables modificables y no modificables que conllevan un proceso de flotación. Como se sabe, la adsorción de reactivos se basa en un equilibrio de iones de la pulpa que determina los potenciales cinéticos, electroquímicos y la hidratación de las partículas minerales. Este equilibrio es difícil de controlar o prever, tomando en consideración que aparte de los reactivos introducidos conscientemente en la pulpa, hay una considerable variedad de iones provenientes de las impurezas que trae el mineral mismo y de las aguas industriales. [5]

1.1.1.3.1 Clasificación de los reactivos

Existen tres grupos fundamentales de reactivos utilizados en el proceso de flotación:

- **Colectores**
- **Modificadores**
- **Espumantes**

1.1.1.3.1.1 Colectores

La función principal de un colector en la flotación es proporcionar propiedades hidrofóbicas a las superficies de los minerales.

Los colectores son compuestos orgánicos de carácter heteropolar. Su grupo polar es la parte activa que los une a la superficie de un mineral con base a un mecanismo de adsorción (químico o físico). La interpretación de este fenómeno contempla la eliminación de una parte de la capa hidratada con formación de un contacto trifásico entre el aire, agua y mineral: las interfases sólido-líquido y líquido-gas son de gran importancia en la formación de un contacto estable, y es precisamente la función de un colector el influirlas en la dirección deseada. La adsorción de un colector sobre la superficie de un mineral es favorecida por un bajo potencial electrocinético y una vez que se efectúa, disminuye en forma notable la capa hidratada del mineral, creando las condiciones favorables para su unión con las burbujas de aire.

De acuerdo a su ionización se clasifican en:

- **Colectores aniónicos:**
Sulfhídricos (Xantatos, Ditifosfatos, Ditiocarbonatos, Mercaptatos, Dixantogenatos), Oxidrilicos (Carboxilatos, Sulfonatos, Alquilsulfatos)
- **Colectores catiónicos:**
Grupo de las aminas (Acetato de aminas grasas, Acetato de oleiamina)
- **Colectores no-iónicos:**
Aceites polares.

Los xantatos o tiocarbonatos son sales del ácido xántico que se produce al reaccionar un alcohol con disulfuro de carbono y un álcali, este grupo de colectores tiene gran difusión debido a su bajo costo, fuertes propiedades colectoras y buena selectividad relativa. Son los reactivos fundamentales para la flotación de sulfuros de metales no ferrosos (Cu, Pb, Zn, Mo), para los metales nativos (Cu, Ag, Au, Pt) y para ciertos minerales oxidados, previamente sulfidizados. Tienen fuerte tendencia a flotar minerales de hierro sulfurados, a menos que se usen depresores.

Las propiedades hidrofóbicas de los xantatos aumentan con el largo de la cadena, además los ramificados son más solubles que los de cadena recta con el mismo número de carbonos. Los xantatos con radicales aromáticos no son efectivos como colectores, razón por la cual no se fabrican. [6]

La diferencia existente en el poder colector de los xantatos, depende del largo del radical. Esto se traduce en diferentes concentraciones para una misma recuperación, en la tabla I.1 se muestra la respuesta de algunos minerales sulfurados a colectores xantatos.

Tabla I.1 Clasificación de colectores [7]

Minerales	Metil	Etil	Propil	Butil	Amil	Hexil
Esfalerita (ZnS)						
Pirrotita (Fe _x S)						
Pirita (FeS ₂)						
Galena (PbS)						
Calcopirita (CuFeS ₂)						
Bornita (Cu ₂ FeS ₄)						
Covelita (CuS)						
Calcocita (Cu ₂ S)						

Se ha comprobado que los sulfuros flotan mejor mientras son más insolubles. Los más solubles requieren cadenas más largas de colector o la adición de un activador. La presencia de oxígeno es fundamental para la flotación de sulfuros con xantatos, jugando un papel fundamental en las reacciones electroquímicas, en las cuales éstos aceptan electrones. Mientras más insoluble es el precipitado, más fácil será flotar.

En la tabla I.2 se muestran ejemplos de xantatos utilizados como colectores (en relación al número de carbonos y Kps), y algunos sulfuros presentes en los minerales, cada uno con su producto de solubilidad.

Tabla I.2 Productos de solubilidad de colectores y sulfuros minerales [8]

Xantatos	Productos de solubilidad (Kps)	Sulfuros	Productos de solubilidad (Kps)
Xantato Etilico de Zinc	4.10×10^{-9}	FeS ₂	2.5×10^{-19}
Xantato Amílico de Zinc	1.6×10^{-12}	ZnS	2.6×10^{-26}
Xantato Butilico de Zinc	3.72×10^{-11}	PbS	3.4×10^{-28}
Xantato Hexílico de Zinc	1.26×10^{-13}	CuS	4.0×10^{-36}
Xantato Etilico de Plomo	4.9×10^{-17}	Ag ₂ S	6.3×10^{-52}

1.1.1.3.1.2 Modificadores

Los agentes modificadores sirven para el control y la modificación del comportamiento normal de los minerales en una operación de flotación, regulan las condiciones de funcionamiento de los colectores y aumentar su sensibilidad y selectividad. El mecanismo de funcionamiento de los distintos modificadores es tan variable como su composición y clasificación e influyen en unos casos en la disociación y concentración iónica de las pulpas, que en forma directa e indirecta afecta la estructura de la doble capa eléctrica alrededor de las partículas minerales, potenciales electroquímicos y cinéticos; en otros casos influyen en la adsorción o desorción de los reactivos de flotación, finalmente hay modificadores que forman simplemente recubrimientos de película con las propiedades deseadas para una cierta separación selectiva. Los modificadores en la flotación de minerales de sulfuro incluyen: activadores, reguladores de pH y depresores. [9]

Actualmente un solo reactivo efectúa estas tres funciones. La cal es el reactivo utilizado en este trabajo para modificar el valor del pH.

Modificador de pH. La importancia de controlar el pH radica en ser considerado el mecanismo gobernante de la generación de carga superficial, de aquí que los iones

H^+ y OH^- sean los iones determinantes, para que un mineral sea hidrofóbico o hidrofílico, en el proceso, y que junto con otros reactivos mejoren estas propiedades dándole la cualidad de flotar o no. La química superficial de la mayoría de los minerales se ve afectada por el pH. Cada sulfuro tiene su propio pH de flotación, donde puede flotar mejor. En general la mayoría de los minerales desarrollan una carga positiva superficial en condiciones ácidas y una carga superficial negativa en condiciones alcalinas. Dado que cada mineral cambia desde una carga negativa a una carga positiva con un determinado pH, los reguladores de pH tienen la misión de dar a cada pulpa el pH más adecuado para una flotación óptima, podemos modificar la atracción de los colectores de sus superficies mediante el ajuste del pH. [10]

En la mayoría de los sistemas de flotación de sulfuros, el pH se controla mediante la adición de hidróxido de calcio (modificador) en el proceso. Debido a que la medición de pH es logarítmica, por su naturaleza, una unidad de cambio en el pH, causa diez cambios en la carga (concentración de iones). [10] La cal es un reactivo apropiado para regular el pH, pues deprime las gangas y precipita las sales disueltas en el agua. Es importante usar dosificadores automáticos para estar seguros de la cantidad de reactivo suministrado a las pulpas.

1.1.1.3.1.3 Espumantes

Los espumantes sirven para la formación de una espuma estable, de tamaño de burbujas apropiado para llevar los minerales al concentrado. Son sustancias a las que corresponde la creación de una espuma y que, por este hecho, permite la separación de las partículas hidrófobas e hidrófilas. El objetivo principal de los espumantes es dar consistencia, rodeando de una capa adsorbida a las pequeñas burbujas de aire que se forman en la pulpa, por agitación o inyección de aire, evitando que se unan entre sí (coalescencia) y que cuando salgan a la superficie no revienten, constituyendo las espumas; además de dar elasticidad, ayudando a las burbujas ascendentes a irrumpir a través de la capa superior del agua, emergiendo intactas en la interfase agua-aire.

Existen espumantes Ácidos, Básicos y Neutros, su uso dependerá del tipo de pulpa que se tenga. Los espumantes básicos poseen una propiedad espumígena en pulpas alcalinas (pertenecen las bases piridina pesadas), los espumantes ácidos disminuyen sus propiedades espumígenas a medida que incrementa la alcalinidad de la pulpa y por último tenemos a los espumantes neutros, el uso de este tipo de espumantes no dependerá del pH de la pulpa por lo que es el grupo más empleado en plantas de flotación.

Metil Isobutil Carbinol (MIBC). Para este proceso se utilizó un espumante neutro llamado Metil Isobutil Carbinol ($C_6H_{14}O$) el cual es un espumante orgánico de tipo alcohol. Es utilizado ampliamente en procesos de flotación de minerales sulfurado y no sulfurado, con este reactivo se obtiene una alta selectividad. Adicionalmente genera una espuma fácil de romper aumentando rendimiento y eficiencia en la recuperación del mineral. Tiene una solubilidad limitada en agua, pero es miscible con la mayoría de los solventes orgánicos.

1.1.1.3.1.4 Depresores

Pueden ser indistintamente compuestos orgánicos e inorgánicos. Estos reactivos sirven para separar un mineral de otro cuando las propiedades de flotabilidad son muy similares para ambos minerales y cuando se emplea un determinado colector o combinación de colectores. Entre los principales depresores inorgánicos tenemos: Los cianuros alcalinos, que son fuertemente depresores para la esfalerita, sulfuro de hierro (pirita, pirrotina, marcasita, arsenopirita) y para depresor estibina y sulfuros de Ni y Co. Actúa como depresor menos fuerte y si se usa en exceso para los sulfuros de cobre (calcopirita, enargita, tennarita, bornita). Se puede decir que los cianuros deprimen a la gran mayoría de los sulfuros con excepción de la galena.

La cal es un depresor para pirita y otros sulfuros de hierro, cobalto y níquel respectivamente, galenas y marmatita y ciertos minerales de cobre si se usa en exceso. Deprime el oro y tiene pequeño efecto sobre los sulfuros de plata. Retarda la sulfuración con Na_2S y la flotación de silicatos con colectores catiónicos respectivamente. Se puede emplear en seco o en su forma líquida como lechada

de cal. Las cantidades varían desde algunos gramos hasta algunos kilogramos por tonelada de mineral.

Entre los depresores orgánicos más comunes tenemos: El quebracho y el ácido tánico que en cantidades grandes deprimen todos los sulfuros, lo propio con el oro y sulfuros de plata. En la flotación de fluorita y scheelita deprime los minerales carbonatados y los residuos de sulfuros cuando se usan colectores aniónicos grasos. Es un depresor excelente para calcita y dolomita. Se preparan soluciones al 5 % y se emplea cantidades de 50-250 g/t.

Estos reactivos naturales tienen la ventaja de ser usados también en medio ácido como natural, son totalmente solubles en el agua, estables y amigables con el medio ambiente. Es utilizado como depresor selectivo de los sulfuros de hierro en relación a los minerales de cobre, en particular la Pirita. Sus ventajas son que es un reactivo no tóxico y biodegradable, buena recuperación, reducen la cantidad de reactivos, buena solubilidad, mayor selectividad, son bastantes estables tanto en el medio ácido como alcalino, excepto en los valores extremos del pH y a temperaturas altas. La dosis a utilizar varía de acuerdo al tipo de mineral tratado y en las etapas en que se adiciona. [11]

Schinopsis Balansae, Conocido como Quebracho Colorado ($[(C_6H_2(OH)_3-COOC_6H_2(OH)_2-COO)]_5C_6H_7O$). Es un árbol típico de la selva chaqueña (norte de Argentina y Paraguay) se caracterizan por contener elevadas concentraciones de catequinas o taninos condensados, es una sustancia de carácter aromático con predominantes grupos fenólicos polihídricos, su estructura molecular se muestra en la figura 1.2.

1.1.1.4 Circuito de flotación

Cuando se tiene más de una especie mineralógica de interés y se pretende obtener diferentes productos comercializables, es necesario introducir más de un circuito de concentración, con la finalidad de realizar eficientemente la separación selectiva entre ellos.

Para la separación se procede primero a separar la o las especies más abundantes que normalmente constituyen el concentrado. Se procede primero a separar un concentrado colectivo (en el que se encuentran las especies de interés) del relave. Se habla en este caso de un circuito o planta de flotación colectiva bulk. En la flotación bulk, los minerales valiosos son flotados conjuntamente para formar un concentrado bulk. Este concentrado a su turno va hacia una sección de flotación donde es flotado uno de los minerales principales y los otros permanecen en pulpa. Si lo que se desea es tener por separado cada mineral, el concentrado de la flotación bulk es alimentado a una segunda flotación, una de tipo selectiva.

En la figura I.3 se observa un diagrama donde se especifican las etapas de las dos flotaciones, flotación colectiva y flotación selectiva para un mineral PbS-ZnS-FeS_2 . [15,16]

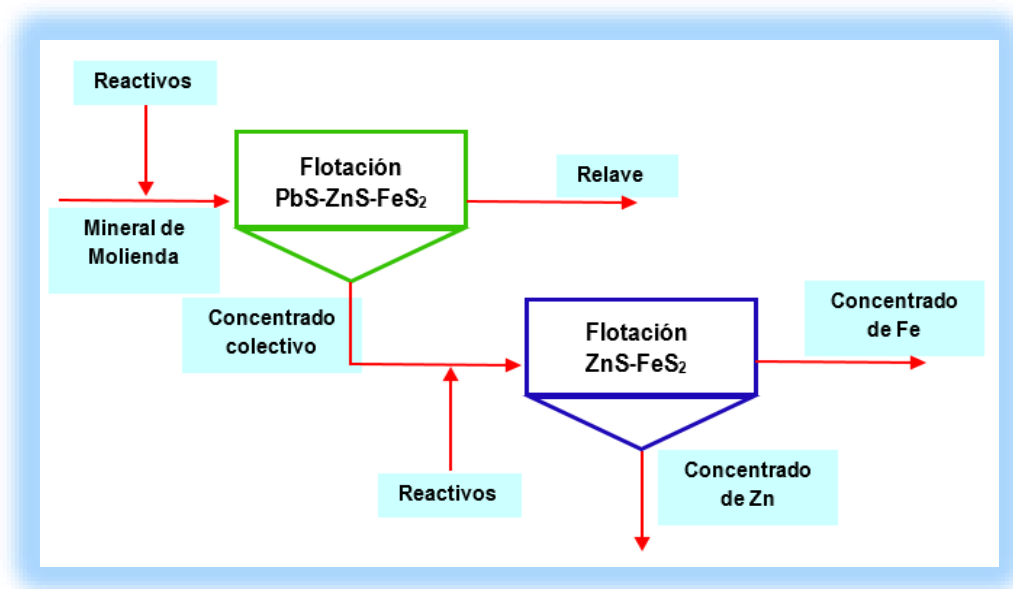


Figura I.3 Diagrama de una flotación colectiva y flotación selectiva de un sistema PbS-ZnS-FeS_2 . [17]

1.1.2 Potenciales

1.1.2.1 Oxidación Metálica

El estado de existencia más estable para un metal es su forma combinada, o dicho desde un punto de vista termodinámico, es el estado de más baja energía, ya sea en forma de óxido, sulfuro, cloruro, sulfatos o carbonatos. En realidad, lo que se hace para extraer el metal es ir en contra de una reacción que ocurre espontáneamente en la naturaleza, por ejemplo, la reacción de formación de un mineral oxidado. Muchas de las formas combinadas de los metales han permanecido tal y como las encontramos ahora por muchos miles de millones de años. [18]

Industrialmente lo que se hace hoy en día es suministrar al mineral o mena una cantidad de energía equivalente a la que la reacción cedió a través de mucho tiempo para pasar a la forma combinada. Al obtener un metal en forma libre volvemos al estado inicial. El metal libre, poseyendo una energía elevada y con fuertes tendencias a bajarla, tenderá a estabilizarse, reaccionando con el medio ambiente y volviendo a su forma de mineral original. El cobre, cinc, níquel, cromo, hierro, aluminio, plomo, estaño y la mayoría de los metales ingenieriles que usamos, sufren esa tendencia después de ser obtenidos en su forma libre. Se puede decir, como una aceptable generalización, que cuanto mayor haya sido la cantidad de energía invertida en la obtención de un metal a partir de su mineral (térmica, eléctrica o de otro tipo), mayor será su tendencia a volver a combinarse para estabilizarse. [18]

De las diversas operaciones que deben realizarse para extraer el metal del mineral, la primordial se puede resumir en una sola palabra: reducción. Inversamente, las transformaciones sufridas por el metal que retorna a su estado original, también pueden resumirse en: oxidación.

Según esto, la corrosión puede describirse en primer término como una reacción de oxidación, semejante por tanto a cualquier oxidación química. Por esto mismo, debe

y puede ser regida por las leyes establecidas por la física y la química. Un metal sólo podrá corroerse, o sea, pasar a un estado más oxidado, cuando sea inestable con respecto a los productos formados por su corrosión. Esta inestabilidad puede preverse en términos energéticos.

1.1.2.1.1 Potencial de electrodo

El hierro se disuelve en forma de ion (figura I.4), produciéndose electrones de exceso, así se produce rápidamente el equilibrio entre iones y electrones ya que entonces se recombinan a la misma velocidad con que se descomponen.

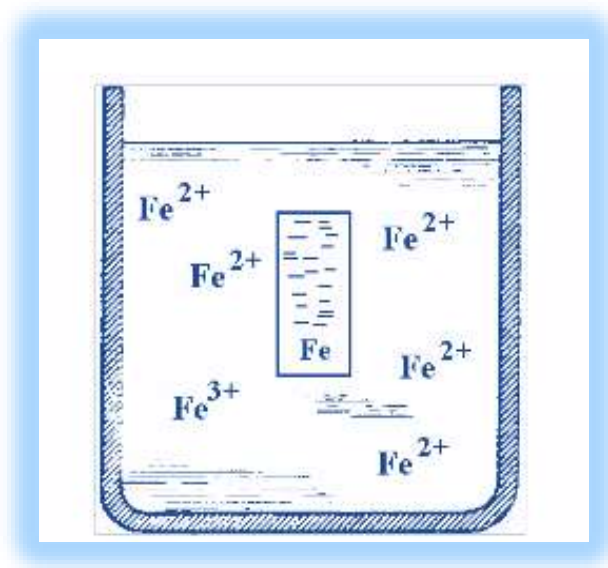


Figura I.4 Hierro en disolución. [19]

La producción de iones y electrones toman un potencial eléctrico llamado potencial de electrodo que depende de:

- 1.-Naturaleza del material
- 2.-Naturaleza de la solución

No todos los metales se oxidan a iones y electrones con igual facilidad. Por ejemplo, los átomos a lo largo de los bordes de grano están ubicados en forma menos estable que aquellos en el interior de la red cristalina, así que se ionizan más rápidamente. Aún más, la reacción de ionización se equilibrará con un potencial de electrodo más

elevada si el metal entra en solución en la que están más estables (Fe^{2+} es más estable en solución que contenga Cl^-).

Para medir el potencial de electrodo de cualquier material, se determina la diferencia de voltaje entre el metal y un electrodo estándar (de hidrógeno, de calomelanos, de cobre/sulfato de cobre, etc.). [20]

En presencia de un medio acuoso, la oxidación es de naturaleza electroquímica. Tal oxidación es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de oxidación pueda existir (se requiere asimismo de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica).

Los componentes esenciales se presentan en la figura I.5. Las flechas representan corrientes eléctricas (no electrones) fluyendo a la solución desde el ánodo (—) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor.



Figura I.5 Dirección de flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda electroquímica. [21]

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la oxidación y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito.

Como los electrones, en un conductor metálico, se mueven en sentido opuesto al convencional, en el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución (figura 1.5). El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En un conductor metálico, sólo son libres las cargas negativas o electrones libres. [22]

1.1.2.1.3 Cambio de energía libre

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, y es lo que se denomina energía libre de una reacción y la representan como ΔG . Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, esto se puede representar de la siguiente manera:

$$-\Delta G = W \quad (1.1)$$

en donde $-\Delta G$ es el cambio de energía libre de una reacción espontánea y W es cualquier tipo de trabajo, por ejemplo, eléctrico, de expansión (en motores de combustión interna), gravitacional, etcétera. [23]

En la flotación de una partícula sólida utilizando una burbuja de aire como medio de transporte, la unión entre estos dos elementos se efectúa a través del contacto trifásico (Sólido-Líquido-Gas). Las energías interfasiales " γ " de las tres fases en equilibrio se pueden relacionar por la ecuación de Young, con el ángulo de contacto " θ ":

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (1.2)$$

Si el sólido es hidrofóbico, ya sea en forma natural o por la adsorción de un colector en su superficie, la película de líquido retrocede hasta una posición en la que las tres tensiones superficiales se encuentren en equilibrio. El ángulo que se genera

entre las tensiones interfasiales γ_{LG} y γ_{SL} , se llama ángulo de contacto, este relaciona en forma cuantitativa las propiedades hidrofóbicas de un mineral con su flotabilidad.

El cambio de energía libre por unidad de área correspondiente al proceso de unión partícula-burbuja (desplazamiento del agua por la burbuja del aire) se expresa por la ecuación de Dupre:

$$\Delta G = G_f - G_i = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (1.3)$$

Al sustituir la ecuación de Young en esta ecuación, es posible expresar la energía libre en términos del ángulo de contacto, θ :

$$\Delta G = \gamma_{LG}(\cos\theta - 1) \quad (1.4)$$

A mayor ángulo de contacto, mayor es la variación de energía libre y, por lo tanto, el proceso de adhesión partícula-burbuja es más espontáneo. [24]

1.1.2.1.4 Doble capa eléctrica

Cuando un sólido o un líquido apolar está en contacto con una solución acuosa de electrólito, se puede decir en forma general que la superficie del sólido o la interface líquido-líquido presenta un exceso de carga por unidad de área, que es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. Un exceso equivalente, pero de signo contrario está ubicado en la fase acuosa a proximidad de la interfase. Ambas distribuciones de carga constituyen la llamada doble carga interfacial. [25]

En una partícula mineral en contacto con líquido se desarrolla una carga eléctrica superficial que es compensada por una distribución equivalente de carga en la fase acuosa (capa Stern). Entre esta capa y el seno del líquido se genera una capa difusa

que, en conjunto con la capa Stern, forma la denominada doble capa eléctrica figura I.6. [26]

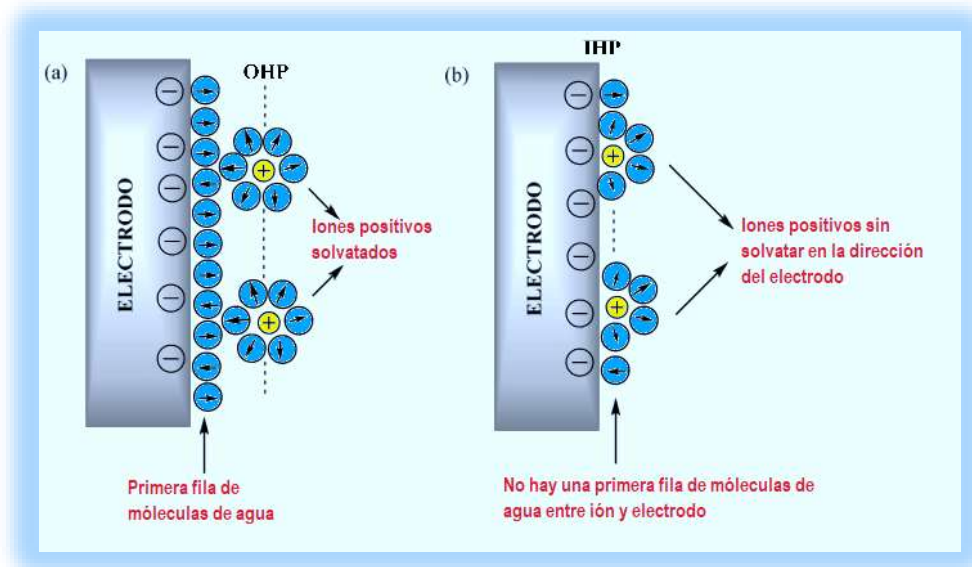


Figura I.6 Representación gráfica de la doble capa eléctrica [27]

La carga superficial de un mineral (σ) está determinada por la densidad de adsorción de los iones determinantes del potencial en la superficie del mineral:

$$\sigma_s = \sum \eta_i F \Gamma_i \quad (1.5)$$

F corresponde a la constante de Faraday, η_i valencia del ion determinante del potencial i , Γ_i densidad de adsorción del ion determinante del potencial i .

Los iones determinantes del potencial son aquellos que se adsorben en la superficie de la partícula. Los iones que no se adsorben en dicha superficie reciben el nombre de iones indiferentes.

Para muchos minerales los iones determinantes del potencial son iones H^+ y OH^- . La carga superficial está dada por la ecuación: 1.6

$$\sigma_s = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \quad (1.6)$$

La expresión 1.6 muestra que la carga superficial varía con el pH. Se tiene una carga positiva a pH bajo y una carga negativa a pH alto. El pH al cual la carga superficial es cero, se denomina punto cero de carga, PCC.

La carga superficial no se puede medir, pero es posible determinar la diferencia de potencial entre la superficie y la solución, lo que se denomina potencial superficial E . El potencial superficial es afectado por la química del sistema (pH, por ejemplo). Dado que las cantidades relativas de H^+ y OH^- afectan el potencial superficial, a estos iones se les denomina iones determinantes de potencial.

1.1.2.2 Cinética electroquímica

1.1.2.2.1 Electroquímica de minerales sulfurados

El estudio electroquímico en flotación considera especies en la superficie del mineral, que se han formado por oxidación anódica y reducción catódica. La teoría de flotación de minerales sulfurados se puede dividir en cinco partes: flotabilidad natural de minerales, pre-oxidación de minerales sulfurados, interacciones reactivo/mineral, propiedades semiconductoras de minerales y, reacciones electroquímicas en la etapa de molienda. [28]

Para medir los potenciales de óxido-reducción los principales electrodos de detección son de metal noble o electrodos selectivos de iones. El potencial se mide respecto a electrodos de referencia, tales como calomelano (Hg/Hg_2Cl_2), electrodos de $Ag/AgCl$, o electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Se conocen diferentes tipos de potenciales electroquímicos, estos son, potencial de oxidación-reducción (redox), potencial de reposo, potencial reversible, potencial de pulpa (E_h) y potencial estándar (E°). [29]

1.1.2.2.2 Potencial de reposo

Si un conductor, tal como los minerales sulfurados o metales, es sumergido en un medio acuoso, asumirá un potencial eléctrico con respecto al medio como resultado de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfase. Las reacciones, y

consecuentemente la diferencia de potencial, son dependientes de la naturaleza del mismo mineral o metal y actividades de las especies en la fase acuosa. [30]

Cuando una partícula se dispersa en una solución acuosa, esta desarrolla un potencial a nivel superficial llamado potencial de reposo. La actividad electroquímica de los minerales está caracterizada por medio de su potencial de reposo (potencial alcanzado espontáneamente por el mineral en una solución acuosa). El mineral con el mayor potencial de reposo actúa como cátodo, mientras que el de menor potencial actúa como ánodo. [31]

El potencial en reposo de los minerales sulfurados ha sido estudiado. Entre todos ellos, la pirita presenta el mayor potencial en reposo (424 mV a pH 6 para el ENH, [32]). Este mineral puede ser considerado como el menos electroquímicamente activo o el más catódico. Por el contrario, la esfalerita tiene un potencial en reposo de 188 mV mostrando una mayor reactividad. Ciertamente, los electrones fluyen desde un mineral menos catódico hacia uno más catódico, así la pirita puede servir como aceptor de electrones. El mineral menos catódico pierde electrones, por ejemplo, el sulfuro es oxidado a azufre.

1.1.2.2.3 Potencial de flotación

La electroquímica juega un rol en la flotación de minerales de sulfuros y metales preciosos. Estudios han demostrado que cada mineral de sulfuro posee un límite inferior de potencial donde empieza a ocurrir la flotación, continuando hacia potenciales más positivos. Por otra parte, si el potencial es muy positivo, las superficies de los minerales se empiezan a oxidar y la flotación se ve deteriorada; luego se puede hablar de una “ventana” en función del Eh-pH para cada mineral de sulfuro de acuerdo con sus características de concentración y condiciones de la pulpa. [33]

El potencial se mide típicamente con electrodos de Ag/ AgCl y platino, lo que entrega el potencial “equivalente” de la pulpa en mV. Este potencial “equivalente” es el

resultado de los procesos óxido-reducción en la pulpa y no refleja a cabalidad la interacción electroquímica de cada mineral de sulfuro con su entorno dentro de una celda de flotación.

Durante el proceso de flotación las interacciones galvánicas tienen una influencia significativa puesto que existe una mezcla de sólidos con diferente actividad electroquímica, tales como los sulfuros y los metales originados por la corrosión de los medios de molienda (aleaciones de acero). Los últimos son más anódicos que los sulfuros, consecuentemente afectan la selectividad del proceso. [34]

1.1.2.3 Interacciones químicas de minerales sulfurados durante la flotación

Existen dos modos de interacción entre este tipo de minerales y los reactivos del tipo sulfhídrico.

- a) Consiste de una serie de reacciones bien definidas dando lugar a la formación de complejos químicos que han disminuido su solubilidad, ej. Si la cantidad a la cual puede ser disuelta en 100 mL de soluto oscila entre 1g y 3.3g en la superficie. Tales complejos superficiales podrían ser formados por la adsorción del intercambio iónico. Por ejemplo, el intercambio de xantato por iones sulfoxi u otros productos de oxidación en la superficie del sulfuro mineral.

El segundo modo de interacción electroquímico. El producto final puede ser el mismo que se formó por reacción química, pero con la ruta diferente. Tal mecanismo electroquímico o mecanismo de transferencia de carga ocurre en el sulfuro mineral debido a la naturaleza única de los sulfuros.

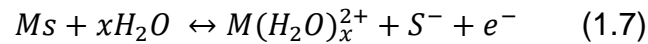
Los sulfuros son caracterizados por su reactividad química con el agua y el oxígeno disuelto.

Mecanismo electroquímico

Los sulfuros minerales están caracterizados por su reactividad química principalmente debido a los variables estados de oxidación del azufre (-2, +2,4,6).

Como resultado, los sulfuros minerales son susceptibles a la oxidación por el oxígeno atmosférico o cualquier agente oxidante. El proceso de oxidación involucra transferencia de electrones desde el sulfuro al oxígeno, un electrón aceptando el elemento.

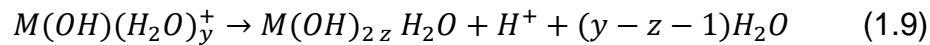
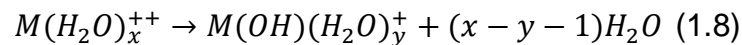
Reacción de transferencia de carga:



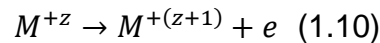
M= metal divalente

s= producto intermedio

el ion metálico se hidroliza como



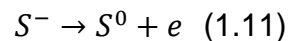
los iones del metal pueden ser oxidados a un estado mayor de oxidación



y el ión oxidado puede sufrir hidrólisis

El sulfuro intermedio (S^-) puede ser oxidado a través de una serie de ecuaciones eventualmente para formar el ión sulfato.

La primera etapa de este proceso de oxidación es la formación de azufre elemental

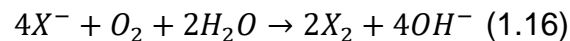
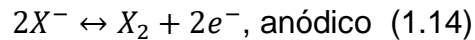
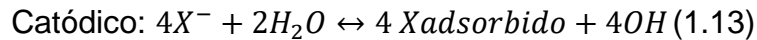
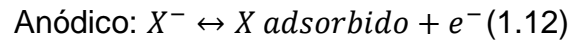


Entonces el azufre formado en la superficie del mineral causa la hidrofobicidad, la cual causa la flotabilidad sin colector.

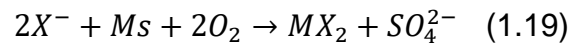
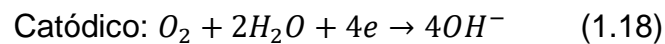
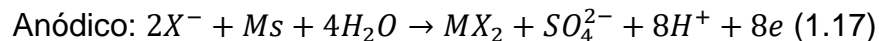
Luego la oxidación del azufre a especies sulfoxi $S_xO_y^{-2}$ (como SO_2^{-3} , $S_2O_3^{-2}$, SO_4^{2-}) puede ocurrir en etapas.

La formación de estas especies aniónicas han sido reconocidas en la adsorción de los iones xantato por intercambio iónico.

1) Reacción con transferencia de carga



2) Transferencia de carga, reactivo a mineral

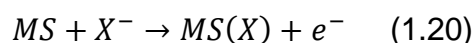


Este tipo de mecanismo implica al menos 3 consecuencias:

- a) Condiciones oxidantes que favorecen la reacción con colectores del tipo xantato.
- b) El oxígeno es el principal aceptor de electrones, produciendo OH⁻.
- c) Incrementando el pH provoca que la reacción se invierta provocando la depresión en la flotación, un hecho bien reconocido en la flotación como la regulación del pH, es el jugar con el control de la flotación de los sulfuros y su selectividad. [35]

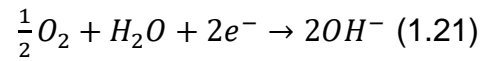
1.1.2.3.1 Teoría del potencial mixto

En la superficie del mineral se produce la oxidación de ciertos colectores sulfhídricos, los cuales son luego adsorbidos.



La reacción de oxidación, o reacción anódica, debe ser acompañada por una reacción de reducción (catódica) en la cual aceptan los electrones liberados.

El más común aceptor de electrones es el oxígeno a través de la reacción de hidrólisis del agua:



El potencial mixto es el potencial al cual ocurre una reacción de óxido reducción. La reacción anódica corresponde a la oxidación del xantato en un mineral (sulfuro), mientras que la reacción catódica corresponde a la reducción de oxígeno, figura I.7.

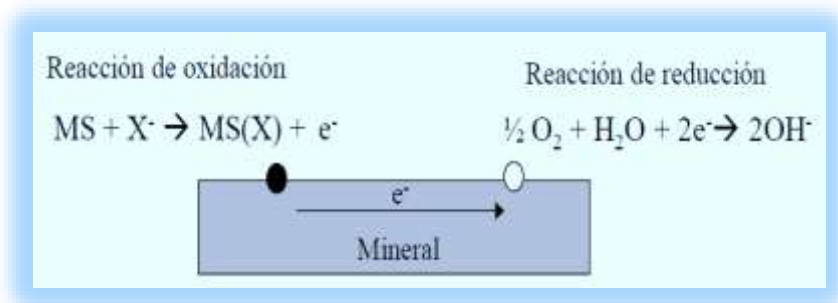


Figura I.7 Reacciones de oxidación y reducción en un mineral. [36]

En la figura I.8. Se observa que el potencial decrece cuando el xantato es oxidado, que a valores de potencial bajos se previene la adsorción y que la concentración de oxígeno (OD) y pH afectan la adsorción.

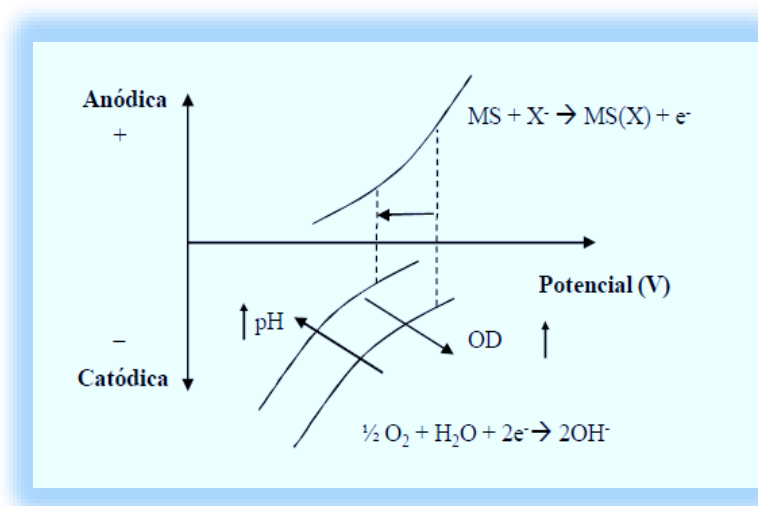


Figura I.8 Mecanismo de adsorción electroquímica, potencial mixto. [36]

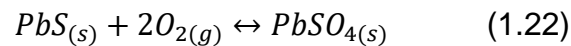
Tanto el pH como el oxígeno disuelto (OD) afectan el potencial en la pulpa. Aumentos en pH tienden a reducir el potencial, mientras que a mayor oxígeno disuelto el potencial se incrementa. [36]

1.1.2.3.2 Interacción del colector con pirita y galena

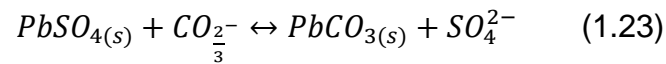
Existen dos mecanismos diferentes mediante los cuales se adsorben los colectores en los minerales sulfurosos. Uno es de los mecanismos es del tipo de adsorción química, y se traduce en la presencia de xantato metálico químiadsorbido (galena). El otro mecanismo electroquímico y da un producto de oxidación(pirita).

Mecanismo de quimiadsorción

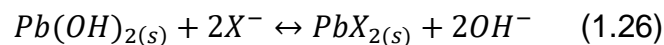
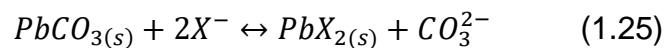
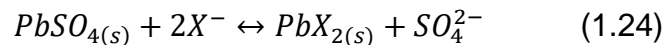
1. Oxidación de la superficie a sulfato:



2. Reemplazamiento por intercambio de iones del ion sulfato de la superficie por el ion carbonato:



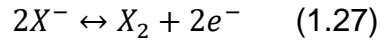
3. Reemplazamiento por intercambio de iones de los iones sulfato y carbonato de la superficie por el ion xantato:



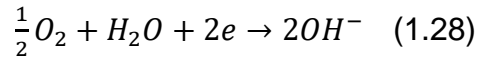
Como los xantatos de plomo son más estables que el carbonato o el sulfato, se forman xantatos de plomo en la superficie de la galena.

Mecanismo de oxidación electroquímica

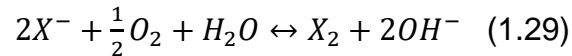
En la superficie de la piritita ocurren dos reacciones electroquímicas independientes. Se forma dixantógeno por oxidación anódica del ion xantato.



Reacción de oxígeno adsorbido en la superficie:



El cambio de electrones se realiza a través del mineral sulfuroso. La reacción general es:

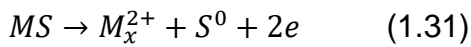


Reacciones Anódicas

Oxidación del metal:



Oxidación del mineral:



Oxidación de xantato:

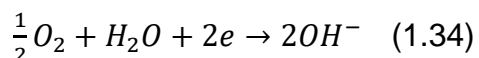


Oxidación del anión:



Reacciones catódicas

Reducción de oxígeno:



Reducción del catión:



El reconocimiento de los procesos electroquímicos y la importancia del potencial de reposo llevan a una inferencia importante con respecto a las condiciones de flotabilidad de los minerales. Si el potencial resultante corresponde a la reacción de colector en la superficie del mineral causando hidrofobicidad, el potencial del medio debe ser suficientemente anódico para que la reacción tenga lugar. Por ejemplo. En el caso de la galena el potencial debe ser de un mínimo de 0.06 V para que el mineral se vuelva hidrofóbico con el xantato a pH 7, en comparación la pirita requeriría un potencial mínimo de 0.22 V para adquirir hidrofobicidad bajo las mismas condiciones. En la tabla I.3 se muestran algunos minerales sulfurados con su correspondiente potencial de reposo al interaccionar con el colector Xantato Etilico de Potasio y los productos que se formaran a estos valores. [37]

Tabla I.3 Productos de la interacción de minerales sulfurados con XEK (6.5×10^{-4} M a pH7). [37]

Mineral	Potencial de reposo (V)	Producto
Pirita	0.22	Dixantógeno
Arsenopirita	0.22	Dixantógeno
Pirrotita	0.21	Dixantógeno
Calcopirita	0.14	Dixantógeno
Covellina	0.05	Dixantógeno
Bornita	0.06	Metal xantato
Galena	0.06	Metal xantato

Capítulo II

2.1 Desarrollo experimental

En la figura II.1 se observa un diagrama de flujo donde se resume el desarrollo experimental, el cual se llevó a cabo en dos principales etapas, la primera para determinar los potenciales de reposo variando el pH con CaO en soluciones de Xantato Etilico de Potasio (XEK), Schinopsis Balansae (T5) y agua destilada. En la segunda etapa se obtuvieron los potenciales de flotación, en la obtención de concentrados de Pb y Zn partiendo de un mineral de galena y esfalerita. Los detalles se describen más adelante.

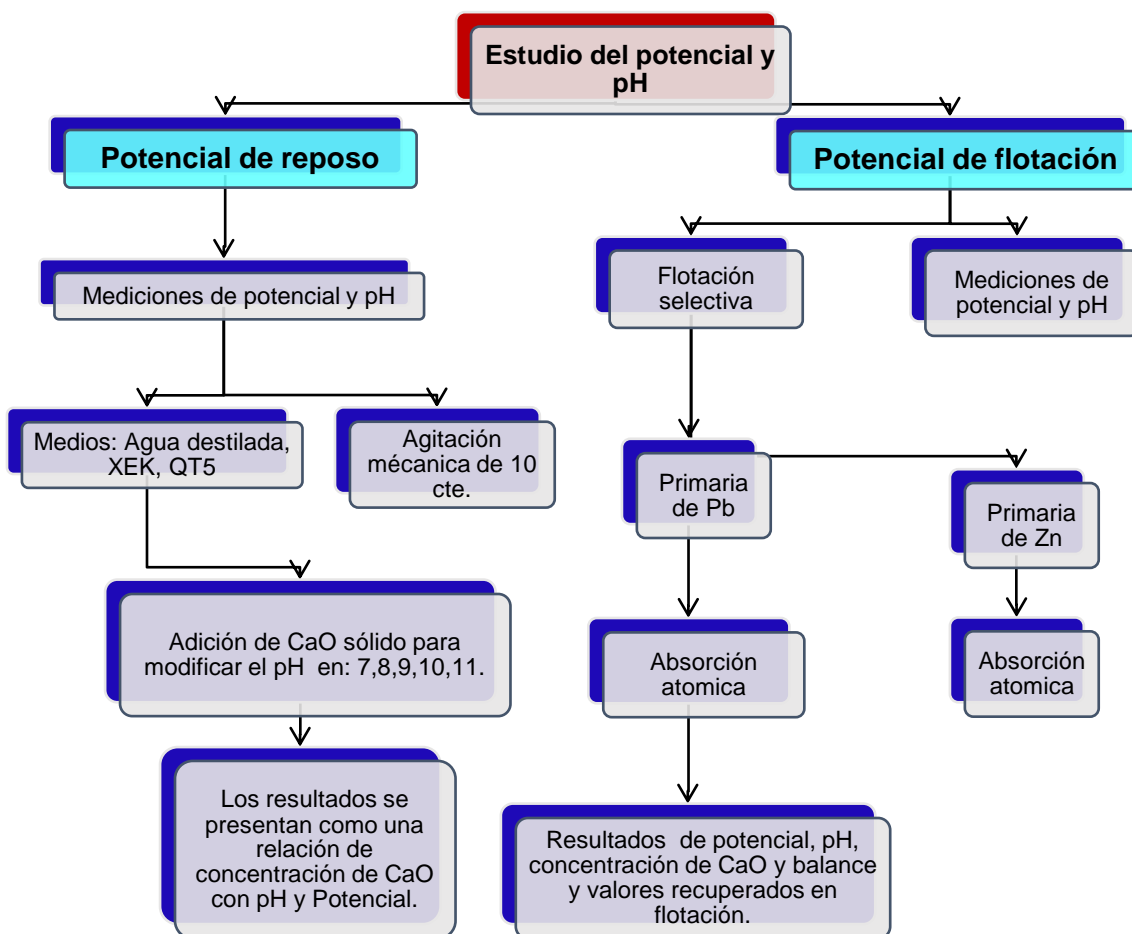


Figura II.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental.

2.1.1 Potencial de reposo

2.1.1.1 Descripción general del equipo

Medir los potenciales de reposo resulta importante para determinar el comportamiento de los electrodos en presencia de reactivos a utilizar en la flotación selectiva, recordando que la actividad electroquímica de los minerales está caracterizada por su potencial en reposo.

Las mediciones de potencial de reposo deben ser realizadas en tres soluciones diferentes (agua destilada, XEK, T5), cada prueba utiliza 250 mL de solución correspondiente, los cálculos realizados para preparar las soluciones se encuentran en el apéndice A.

En la figura II.2 se presenta el equipo montado para el registro de potenciales de reposo y pH. Se trabajó con una celda de vidrio de aproximadamente 500 mL de capacidad (representada con una letra D en la figura II.2), esta celda cuenta con una base de teflón y una tapa del mismo material que tiene adaptados 3 orificios, en uno se colocó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (solución 1M) marcado con “a” en la figura II.2, este electrodo se conecta al medidor de pH OAKTON 2100 series (marcado con la letra A) el cual antes de ser colocado dentro de la celda fue calibrado con soluciones buffer de pH 4,7 y 10. En los otros dos orificios se colocaron los electrodos de trabajo (letra c figura II.2) , estos electrodos constan de minerales de FeS₂ y PbS montados en resina, unidos a alambre de cobre grueso, los cuales ya se encontraban montados previos a este experimento; se conectaron al multímetro (B) con un cable rojo con punta de caimán, las mediciones fueron alternadas por ello los electrodos de trabajo se colocaron juntos.

Durante la ejecución del experimento la celda se mantuvo con agitación mecánica de 1200 RPM en una Parrilla Magnética Corning PC 620 (letra C figura II.2). Las medidas de potencial son registradas en mV con ayuda de un multímetro digital de alta impedancia Fluke 17B (letra B figura II.2).



Figura II.2 Equipo montado para medidas de potencial de reposo.

2.1.1.2 Medida de potencial de reposo en electrodos de FeS_2 y PbS en agua destilada

El equipo fue montado como se muestra en la figura II.2 para todas las pruebas de potencial de reposo. Antes de introducir los electrodos, se limpiaron y secaron especialmente en la superficie donde el mineral está libre de resina (pirita y galena) con una lija 600 y agua destilada, el electrodo de referencia se enjuagó en agua destilada. Una vez que los electrodos quedaron limpios y montados en la celda, fueron agregados 250 mL de agua destilada. Cuando el equipo ya quedó instalado se registró el pH y el potencial del sistema.

Como se mencionó al describir el equipo, en este trabajo se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl ; para fines prácticos y debido a que la mayoría de la bibliografía consultada reporta valores con respecto al electrodo normal de Hidrógeno, todos los valores de potencial que aparecen en el documento fueron transformados a valores con respecto al electrodo normal de Hidrógeno.

Se realiza una primera prueba para conocer la respuesta del pH al CaO, con este primer ensayo se observó que para lograr llegar a los puntos de pH deseados (7,8,9,10,11) las cantidades de CaO agregadas son del orden de 0.1mg.

Las mediciones se realizaron primero para el electrodo de FeS₂ (pirita) e inmediatamente el de galena, agregando CaO en cantidades pequeñas, los potenciales y pH fueron registrados cada 5 minutos para observar mejor su variación, sin embargo, los valores usados para reportar resultados fueron cuando el pH y potencial se encontraban estables, un punto importante es buscar tener un pH constante en 7,8 ,9,10, y 11 una razón más para agregar la CaO en cantidades pequeñas. Cuando el valor de pH se mantuvo estable en el valor deseado, se registró el potencial de reposo de cada uno de los electrodos, en la misma solución.

2.1.1.3 Potencial de reposo de FeS₂ y PbS en XEK (Xantato etílico de potasio)

El Xantato Etílico de Potasio (XEK) es el colector en las pruebas de flotación por lo que es importante conocer el potencial de reposo para cada electrodo en presencia de este reactivo.

Fueron preparados 500mL de una solución de XEK 1.5×10^{-4} M (ecuación 2.1 apéndices A) para agregar 250mL de solución a la celda una vez que el equipo quedó montado como se ilustra en la figura II.2. Las medidas de potencial para cada electrodo (FeS₂ y PbS) se realizaron por separado, pruebas con 250 mL de XEK cada una, el CaO es adicionado en cantidades pequeñas de aproximadamente 0.1mg observando las variaciones de potencial y pH hasta obtener un valor estable. El registro de pH y potencial se registró aproximadamente cada 2 minutos para poder observar mejor los datos.

2.1.1.4 Potencial de reposo de FeS₂ y PbS en T5

El T5 es usado como depresor en las pruebas de flotación. Se realizaron pruebas individuales de potencial con electrodos de trabajo de FeS₂ y PbS en 250 mL de T5 a 20ppm (ecuación 2.2, apéndices A). Una vez montado el equipo como se mencionó en el apartado anterior, y agregada la solución de T5, se registraron pH y potencial inicial, es decir antes de añadir el CaO esperando a que el pH y potencial tuviera un valor constante, quedando registradas lecturas de potencial y pH cada 2 min como medida preventiva, pero resaltando el valor constante que indicará el valor del potencial de reposo.

2.1.2 Potencial de flotación

2.1.2.1 Descripción general

Las pruebas de flotación selectiva se realizaron en una celda Denver Lab 12 ayudada de un equipo de flotación semi-automatizado programado en labview 2015, para su operación fueron utilizados 4 programas (purga de bombas, sensor de pH, control de pH y control de volumen), adaptados al proceso de flotación que comúnmente se realiza en esta celda cuya capacidad es de 1100mL.

Una vez montado el equipo y haciendo uso de los programas, se verificó el funcionamiento de las bombas, posteriormente se calibró el electrodo de pH para poder ajustar el programa de control de pH el cual permitió ajustar el pH en la celda y extraer los concentrados de mineral, el programa de control de volumen se encargó de mantener la espuma al nivel adecuado para ser arrastrada, con el uso de este equipo buscamos que los concentrados se extraigan con una incertidumbre menor a que si se hubieran extraído manualmente.

En la figura II.3 se muestra el equipo montado previamente a realizar las pruebas de flotación selectiva. El equipo consta de tres bombas peristálticas (letras a,b,c de la figura II.3), un contenedor para base y uno para ácido (números 4 y 5 respectivamente), una tarjeta de adquisición de datos marcada con el número 7 la cual se conecta a una computadora donde se ejecutan los programas mencionados en la sección anterior, un sensor de pH mostrado con el número 9 y dos fuentes de poder mostradas con las letras A y B (A alimenta las bombas peristálticas con 12 V y un límite de corriente de 0.7 Amperes, B alimenta el sensor de pH con 5mV y límite de corriente de 0.2 Amperes). Del lado de la celda mostrada con el numero 1 (Celda de flotación marca Denver Lab 12) se encuentra un contenedor de acrílico señalado con el número 2, el cual tiene adaptadas las aspas para la colecta de espuma, la espuma cae a un contenedor (número 3) que contiene 3 sensores de nivel conectados al centro de operación (número 10).



Figura II.3 Celda de flotación con control semiautomático.

El experimento se llevó a cabo con una mezcla de mineral de PbS(galena) y ZnS(esfalerita), recordando que los minerales además de Pb y Zn respectivamente, también contienen otros elementos como el Fe que es de interés para este trabajo, la proporción de los elementos presentes se desconoce. Para cada prueba se trabajó con un porcentaje de sólidos de 20% por lo que fueron usado 275g de mineral en cada prueba (cálculo en la ecuación 2.3, apéndices A). El mineral nos fue proporcionado ya molido a malla 140, es decir un tamaño de partícula de 104.14 μ m. En la tabla II.1 se enlistan los reactivos utilizados durante flotación.

Tabla II.1. Reactivos utilizados en la flotación selectiva.

Función	Reactivos
Depresor	Schinopsis Balansae (T5)
Colector	Xantato Etilico de Potasio (XEK)
Espumante	Metil Isobutil Carbinol (MIBC)
Activador	CuSO ₄
Modificador y depresor	CaO

Los reactivos agregados fueron previamente diluidos, cada uno pesado en balanza analítica (Ohaus Pioneer PA 224) de acuerdo al cálculo de concentración correspondiente a la concentración requerida, el T5 se agregó en una concentración de 20ppm, XEK fue agregado en concentración de 1.5x10⁻⁴M, CuSO₄ a 1.5x10⁻⁴M y el MIBC se agregó para circuito primario de Pb 0.32mL y en circuito primario de Zn 0.16mL.

Una vez encendida celda y el equipo de semi-automatización para la flotación, se realizó el ajuste de pH (Setpoint) agregando el CaO como lechada 3M, las aplicaciones se activan automáticamente hasta obtener el pH requerido, la capacidad de la bomba ocupada para añadir la cal es de 0.76 mL/s, en este caso se programó para que cada vez que se activara lo hiciera durante 0.3 s agregando

0.23 mL de CaO 3M en cada activación. El número de aplicaciones es determinado por el programa de forma automática permitiendo ajustar el pH de la pulpa al requerido para cada ensayo, debido a esto fue importante el conteo de las veces que se enciende la bomba, de esta manera se calculó la concentración de CaO en cada flotación, el cálculo de la concentración se encuentra en la ecuación 2.7 de los apéndices A.

Previo a la ejecución de las pruebas, se adaptaron los electrodos de trabajo; galena y pirita montados en resina, así como el electrodo de referencia de Ag/AgCl, los electrodos se encontraban conectados al multímetro a modo de poder hacer mediciones simultaneas en electrodo de FeS₂ y PbS, el pH se ajustó por el equipo por lo que las mediciones de potencial fueron tomadas a un pH constante en cada etapa de la flotación; el pH inicial en la flotación es mayor a 7 por lo que el ajuste se realizó para pH de 8,9,10 y 11.

2.1.1.2 Condiciones de flotación

Las pruebas de flotación se realizaron en dos circuitos, flotación primaria de Pb y flotación primaria de Zn, es decir, se realizó una flotación selectiva; donde para el primer circuito fue importante el uso de un depresor que permitió enviar al fondo el Zn y Fe concentrando el plomo presente en la pulpa, los minerales enviados al fondo fueron colectados en la segunda parte con ayuda de un activador.

En la figura II.4 se muestra el esquema de flotación selectiva Pb-Zn empleado en este trabajo, compuesto por el circuito primario de Pb y circuito primario de Zn, mostrando los concentrados extraídos en cada etapa.

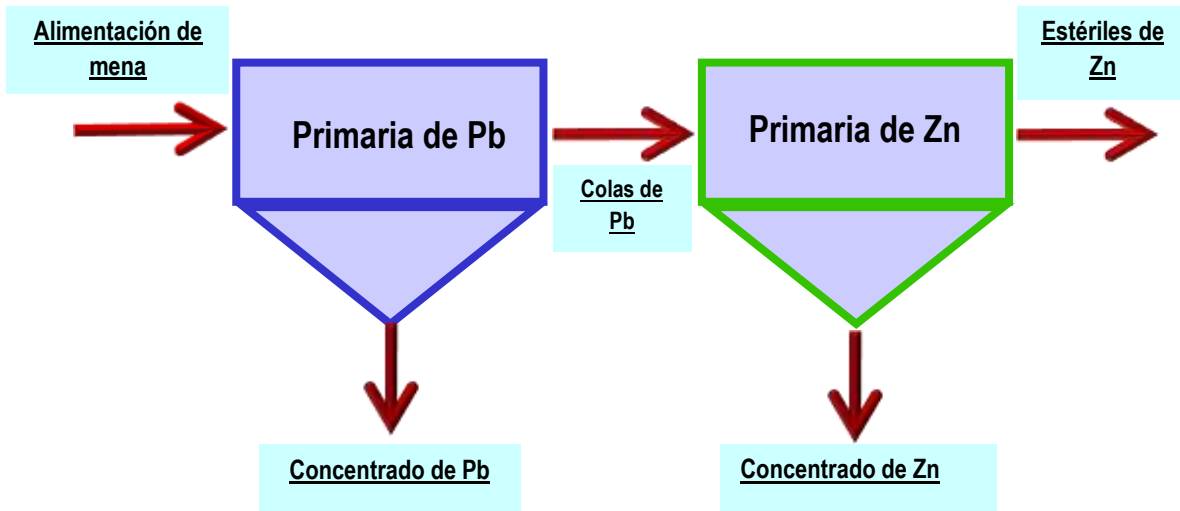


Figura II.4 Representación del circuito de flotación selectivo Pb-Zn estudiado.

Los valores de potencial fueron anotados cada que el equipo realizó una aplicación de CaO a la celda, una vez que se estabilizó el pH, al añadir cada uno de los reactivos el potencial se registró al observar un valor poco variable. Los reactivos después de estabilizar el pH fueron agregados en el orden descrito a continuación; para la primera flotación (Primario de Pb) se agregó el reactivo depresor T5 con una concentración de 20 ppm (ecuación 2.4, apéndices A) entre los minutos 0-2 de la etapa de acondicionamiento, en el minuto 3-4 fue incorporado el reactivo colector XEK en concentración $1.5 \times 10^4 M$ (ecuación 2.5, apéndices A) , en el minuto 4-5 se agregaron 0.32mL de espumante posteriormente en el minuto 6 fue abierta la llave de aire para comenzar a formar la espuma que enseguida se colectó de forma automática durante 2 minutos, para finalizar esta parte se filtraron los concentrados y se identificaron para pasarlos a una mufla.

En la segunda parte de la flotación (primaria de Zn) se registró nuevamente el pH inicial y se ajustó al valor requerido con aplicaciones de CaO, una vez obtenido el valor de pH fue agregado el reactivo activador $CuSO_4$ (ecuación 2.6, apéndices A) en la etapa de acondicionamiento minuto 0-2, el colector XEK se agregó en el minuto 2-3 seguido de 0.16mL de espumante (2 minutos después de agregar el XEK), en el minuto 5 fue abierta la entrada de aire, una vez formada la espuma se arrastró durante 5 minutos con ayuda del equipo semi-automatizado.

Posteriormente se filtraron los concentrados y se identificaron para ser secados en una mufla a 100°C durante aproximadamente 12 horas.

La extracción de concentrado en la celda Denver se muestra en la figura II.5, donde se aprecia la formación de espuma y la colección constante de la misma por medio de las aspas automáticas.



Figura II.5 Extracción del concentrado en celda Denver Lab 12

Una vez seco el mineral recuperado de cada prueba se pasó a una balanza para registrar sus masas, de cada concentrado se tomó una muestra de 1.0g la cual fue triturada en un mortero de porcelana para realizar análisis químico.

El análisis químico realizado fue un Análisis de Absorción Atómica, las lecturas fueron hechas en un Espectroscopio AAAnalyst 400 PerkinElmer, previo a las lecturas se realizó una digestión pesando 0.1g de mineral y agregando 10 mL de solución HCl 1M aun vaso de precipitados de 50 mL, posterior a la digestión se pasó a un matraz aforado de 50 mL el cual se aforó con agua destilada. Los resultados del

análisis químico fueron entregados en %p/p, lecturas para %Fe, %Zn y %Pb. Considerando el diagrama de flotación selectiva, la extracción de concentrados y los resultados del análisis químico se realizó un balance metalúrgico para cada prueba con la finalidad de conocer la calidad de los concentrados, estos balances se encuentran en los apéndices B.

Capítulo III

3.1 Resultados y análisis de resultados

3.1.1 Circuito abierto (potencial de reposo)

3.1.1.1 Resultados de pruebas en agua destilada

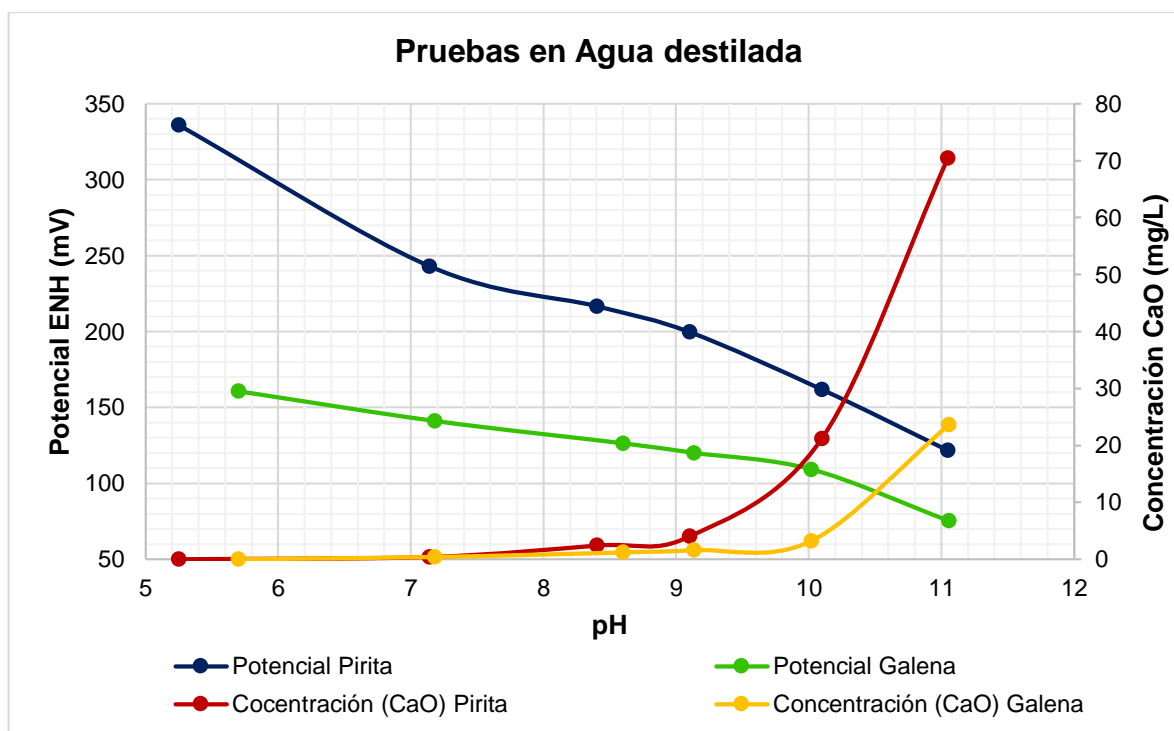


Figura III.1 Representación del potencial de reposo de pirita y galena en función del pH ajustado por adición de CaO a 250mL de agua destilada. Circuito abierto.

En la figura III.1 están representados los resultados de circuito abierto, medidas de potencial de reposo en función del pH, recordando que el pH fue ajustado con CaO, se observa la variación en función de la concentración de este reactivo en el sistema, al medir el potencial de circuito abierto estamos representando una variable dinámica, que no permanece en un equilibrio termodinámico estático, debido a que el electrodo puede acumular cargas, lo que dificulta el registro de los potenciales de

reposo al igual que la agitación mecánica presente a lo largo de las pruebas. Se observan 2 curvas de concentración vs pH ya que los resultados presentados son de mediciones independientes para cada electrodo, lo cual permite observar que la concentración requerida de CaO para elevar el pH se ve afectada por la interacción de la solución con el mineral, recordando que el metal al estar en contacto con un electrolito buscara su estado de menor energía, se produce la oxidación del metal.

De acuerdo a Brenet, al poner en contacto una solución con un electrodo que participa en reacciones electroquímicas (no meramente como aceptor y donador de electrones), se genera un sobrepotencial sobre el electrodo, el que, dependiendo de su signo, conlleva el predominio de reacciones catódicas o anódicas sobre la superficie del metal. [38]

Los comportamientos del potencial de reposo en función de la concentración de CaO y pH respectivamente son: a) El potencial para ambos electrodos se hace más negativo conforme la concentración de CaO crece, para el caso de la pirita con valores menos negativos, se puede decir que los iones de Ca(II) se adhieren mejor que para la galena, el CaO interactúa mejor con la superficie de la pirita brindándole un comportamiento más catódico a la pirita que a la galena con base a sus potenciales (figura III.1).

Según los resultados de circuito abierto observamos que el potencial será más negativo, es decir se hace más catódico al aumentar la concentración de CaO en la solución, observando una disminución menos notoria en el electrodo de pirita.

3.1.1.2 Resultados en solución de XEK 1.5×10^{-4} M

El XEK es empleado como colector en las pruebas de flotación selectiva que se realizaron en este trabajo, por lo que es importante evaluar los potenciales de reposo de pirita y galena ante la presencia de CaO y XEK, al modificar el pH con CaO se tendrá una idea aproximada de las condiciones de operación para la flotación selectiva.

La interacción del colector con la superficie de los electrodos se da debido a una transferencia de carga con lo que se formará una especie hidrofóbica. El determinar la diferencia de potencial nos da una idea del comportamiento del mineral al ser flotado. Se determina el potencial debido a la oxidación y reducción de especies presentes en la solución.

Recordemos que la interacción de un mineral con un colector sulfhídrico (como un xantato) corresponde a un potencial específico; el valor del potencial depende de la reacción química. [39]

En la figura III.2 se muestran los resultados de las pruebas de circuito abierto en una solución de XEK 1.5×10^{-4} M. La concentración de CaO presente en la solución permitió aumentar el pH para medir el potencial en valores de 6,7,8,9,10 y 11.

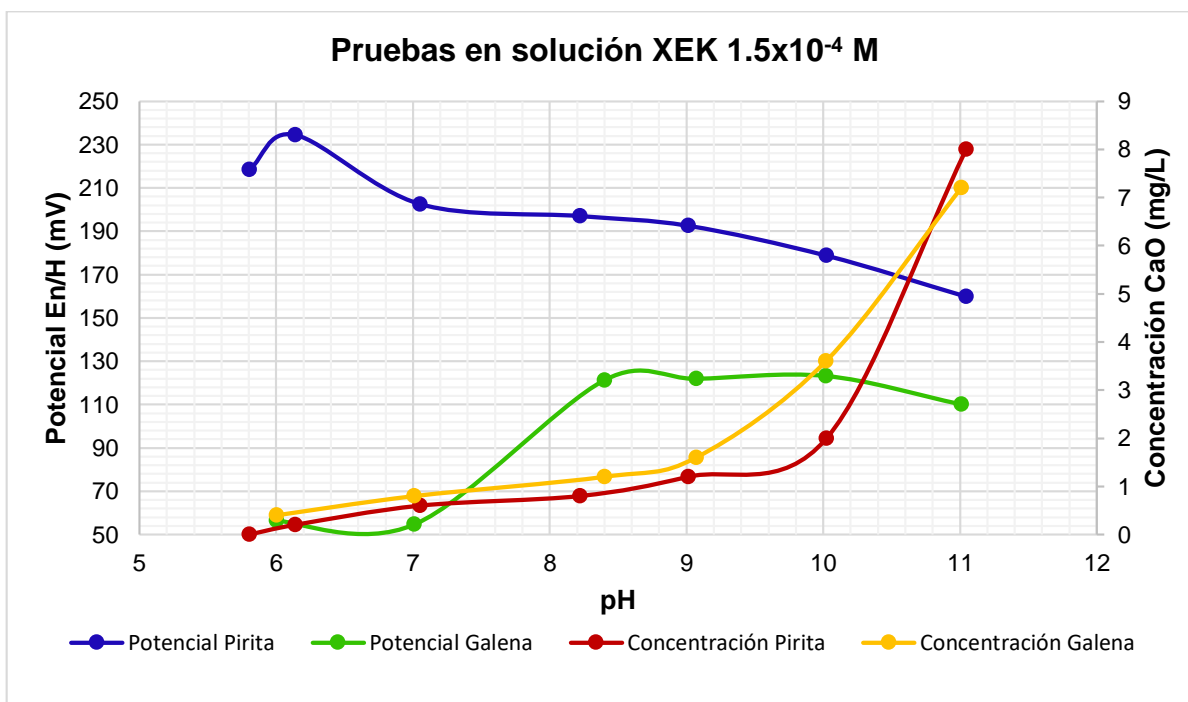


Figura III.2 Representación del potencial de reposo de pirita y galena en función del pH y la concentración de CaO en un sistema con XEK 1.5×10^{-4} M.

Comparando los resultados de las medidas de potencial de la figura III.2 con las de la figura III.1, se observa que en pH 6 (valor de pH inicial, en ausencia de CaO) los

valores de potencial para la pirita se vuelven más catódicos en presencia del XEK, el potencial en la solución de XEK es menor (234.44mV) que en agua destilada (335.9 mV) es decir se ve favorecida la hidrofobicidad de la pirita, al agregar CaO para variar el potencial en 7,8 y 9 los potenciales aunque siguen siendo más catódicos que en agua destilada se observa una mayor estabilidad (la variación es de 202.5mV a pH 7, 196.96mV a pH 8 y 192.5mV para pH 9). Al llegar a pH 10 el potencial se hace más catódico comparado con los pH menos alcalinos (pH 7,8,9) en presencia de XEK y es más anódico (178.7mV) comparado con el pH 10 de las pruebas en agua destilada (159.8mV), a pH 11 es claro el desplazamiento catódico, sin embargo, comparado con las pruebas en agua destilada los potenciales indican que la presencia de XEK favoreció la depresión de la pirita, pasa de 121.5mV en agua destilada a 159.8mV en solución de XEK.

Los potenciales de pirita en este sistema varían lentamente, manteniéndose más estables y menos negativos que en el sistema en ausencia de colector lo que nos permite afirmar que la interacción de XEK está siendo afectada por la presencia de Ca(II).

En el caso de la galena para el sistema de XEK, observando los valores de potencial para pH 6 (en ausencia de CaO) se aprecia una disminución en el valor de potencial en comparación con los valores de la figura II.1 (pruebas en agua destilada) de 160.6mV a 56.4 mV es decir la galena está mostrando valores más catódicos en presencia de XEK, lo mismo sucede a pH7 ya interactuando con el CaO. Los valores de potencial a pH entre 8 y 11 muestran un aumento pequeño entre cada cambio y comparados con las pruebas en agua destilada una disminución, aparentemente el efecto del colector a pH 8,9,10 y 11 afecta la hidrofobicidad de la galena.

“Esta interacción ha sido documentada por Bulut y Yenial (2016), que muestra que el valor de potencial zeta de galena aumenta a medida que los valores de pH son más grandes, para concentraciones constantes de calcio en solución (en el rango entre 200 y 1000 mg/L)”.

3.1.1.3 Resultados en solución T5 20 ppm

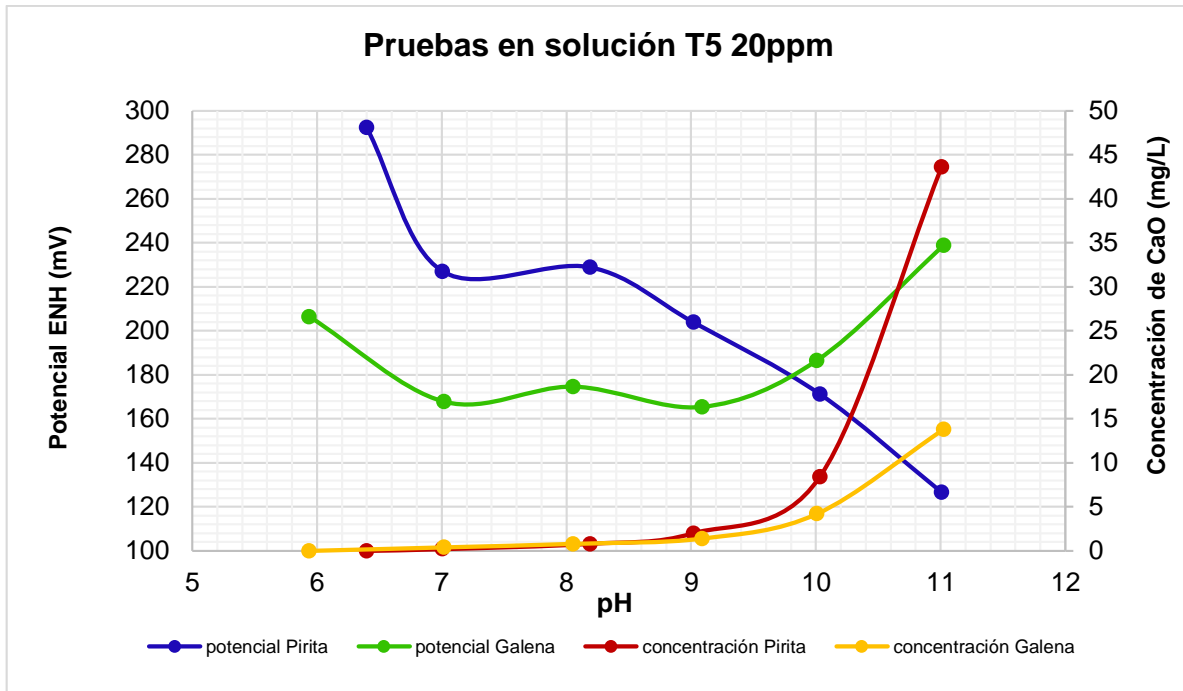


Figura III.3 Representación del potencial de reposo para pirita y galena en función del pH a su vez modificado con CaO, en una solución de T5 a 20ppm.

En la figura III.3 se muestra un diagrama relacionando la variación del potencial en función del pH que a su vez se modifica con un cambio en la concentración de CaO. El depresor es una sustancia importante dentro de la flotación selectiva por lo que tener una idea de la respuesta al agregar CaO permitirá un mejor control en el proceso de flotación, por ello se realizar pruebas en circuito abierto que permitan predecir el comportamiento de los electrodos de galena y pirita ante la presencia de este reactivo.

La relación de potencial en función de la concentración de CaO (mg/L) representada en la figura III.3, muestra cierta variación en los potenciales cuando la concentración de CaO se encuentra debajo de los 5mg/L (o 5ppm) en presencia de T5 a 20 mg/L, sin embargo al rebasar los 5 mg/L de CaO presentan un cambio mayor, en el caso

de la pirita los valores tienden a ser más negativos lo que quiere decir que las interacciones del Ca(II) se ven afectadas, caso contrario de la galena quien favorece la interacción con iones de Ca(II) al aumentar la concentración de CaO. Se observa claramente que para alcanzar valores de pH 10 y 11 la concentración de CaO aumenta significativamente más que las concentraciones para alcanzar valores inferiores de pH, lo que también afecta el potencial notoriamente. Para la pirita, al comparar los resultados del grafico de la figura III.1 con el de la figura III.3 observamos que los valores de potencial en pruebas de T5 son inferiores a valores de pH de 10 y 11 es decir se desplazan a la parte catódica, el material se vuelve más hidrofílico, es donde se logra mejor la depresión de pirita.

Observamos cambios pequeños en la concentración de CaO para obtener valores de pH hasta 9, después de pH 9 los cambios en la concentración tienen que ser más grandes para variar en una unidad. La mayor estabilidad la encontramos en pH de 7,8 y 9 para ambos electrodos lo que permite afirmar que el potencial se ve afectado con cambios grandes en la concentración de CaO. Para la galena el valor de potencial aumentará en función del pH, lo que quiere decir que su hidrofobicidad se ve afectada, favorecida aparentemente y por lo tanto los porcentajes recuperación de Pb en las pruebas de flotación se espera sean altos.

3.1.2 Pruebas de flotación selectiva

3.1.2.1 Porcentajes de recuperación y ley en los concentrados de Pb y Zn para valores de pH 8, 9,10 y 11

Debido a que las condiciones oxidantes y reductoras en este sistema no pueden ser representadas por un solo potencial o medidas de diferencia de potencial en circuito abierto, la segunda parte del proyecto consiste en medir los potenciales de flotación para galena y pirita utilizando el CaO como modificador de pH y analizar el efecto depresor en pirita para el mejor control de la flotación. La fase de solución de sistemas de flotación contiene un número de especies electroquímicamente activas

como coleccionistas, oxígeno disuelto y modificación de los reactivos. El potencial medido por un electrodo indicador en la solución de flotación será determinado por las tasas de los procesos anódicos y catódicos que ocurren en la superficie del electrodo. Se realizan 8 flotaciones para circuito primario de plomo y circuito primario de Zn, las condiciones se muestran en la tabla III.1.

Tabla III.1 Variación de pH para cada prueba de flotación realizada, e identificación de pruebas

Prueba	Designación	Flotación primaria de Pb (pH)	Flotación primaria de Zn (pH)
1	1-pH8	8	8
2	2-pH9	9	9
3	3-pH10	10	10
4	4-pH11	11	11
5	5-pH8-9	8	9
6	6-pH9-10	9	10
7	7-pH9-11	9	11
8	9-pH10-11	10	11

El CaO fue agregado al sistema de flotación en forma de una solución 3M de CaO grado reactivo. La figura III.4 muestra la variación de pH en función de la concentración de pH. Se muestran 4 puntos a diferentes pH, a lo largo de las 8 pruebas se realizaron combinaciones con estos mismos valores para conocer las mejores condiciones de recuperación.

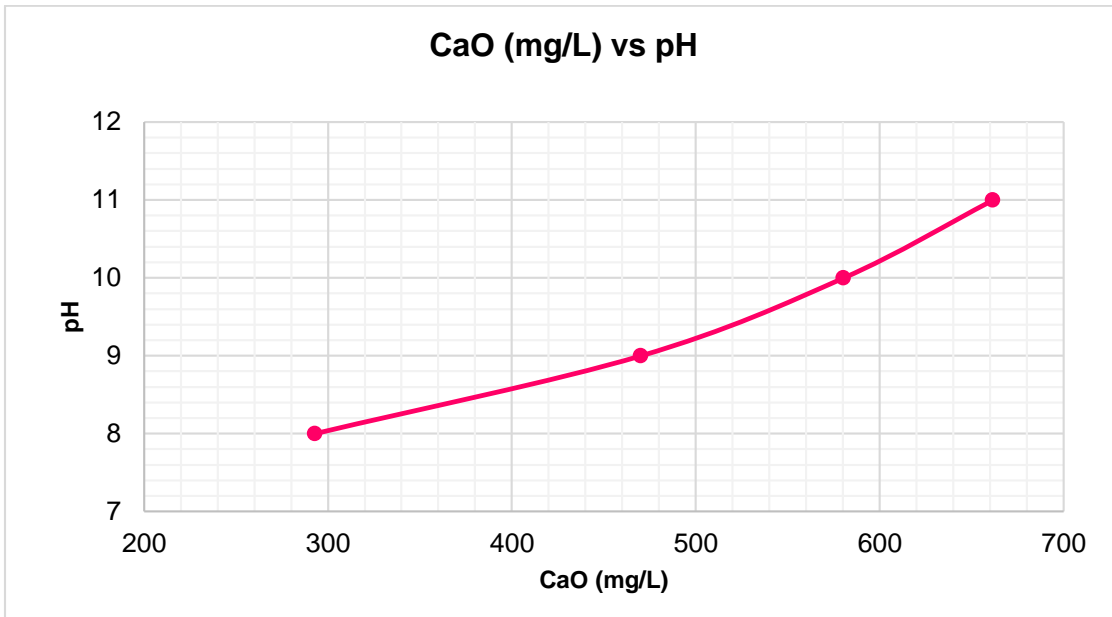


Figura III.4 Variación del pH en función de la concentración de CaO (mg/L)

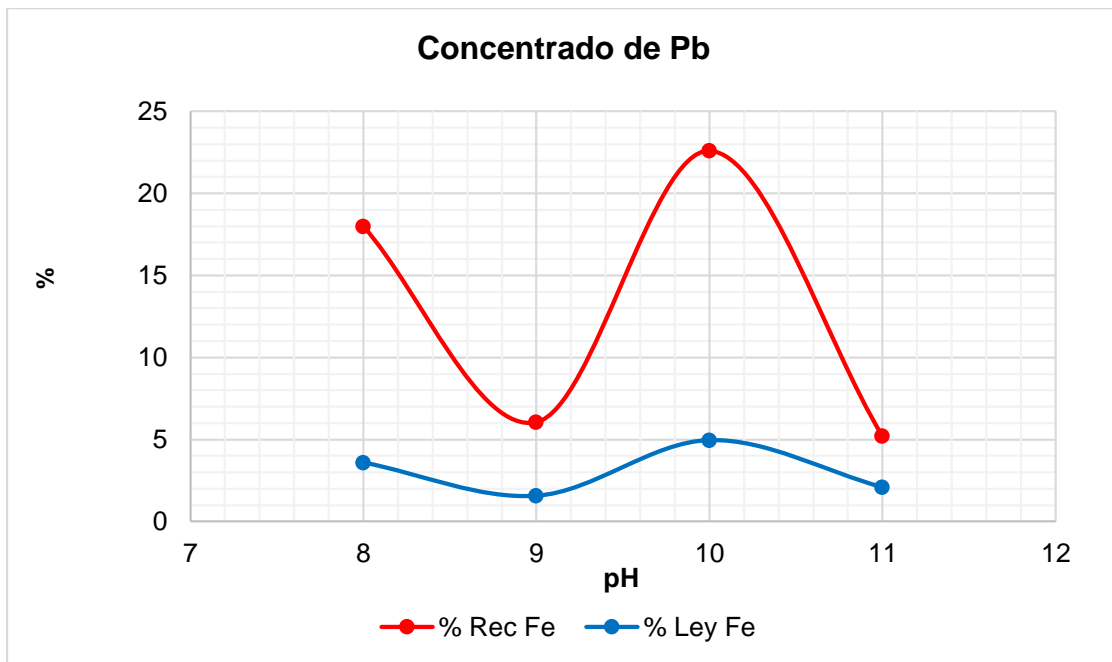


Figura III.5 Recuperación y ley de pirita en flotación primaria de Pb en función del pH. Concentrado de Pb.

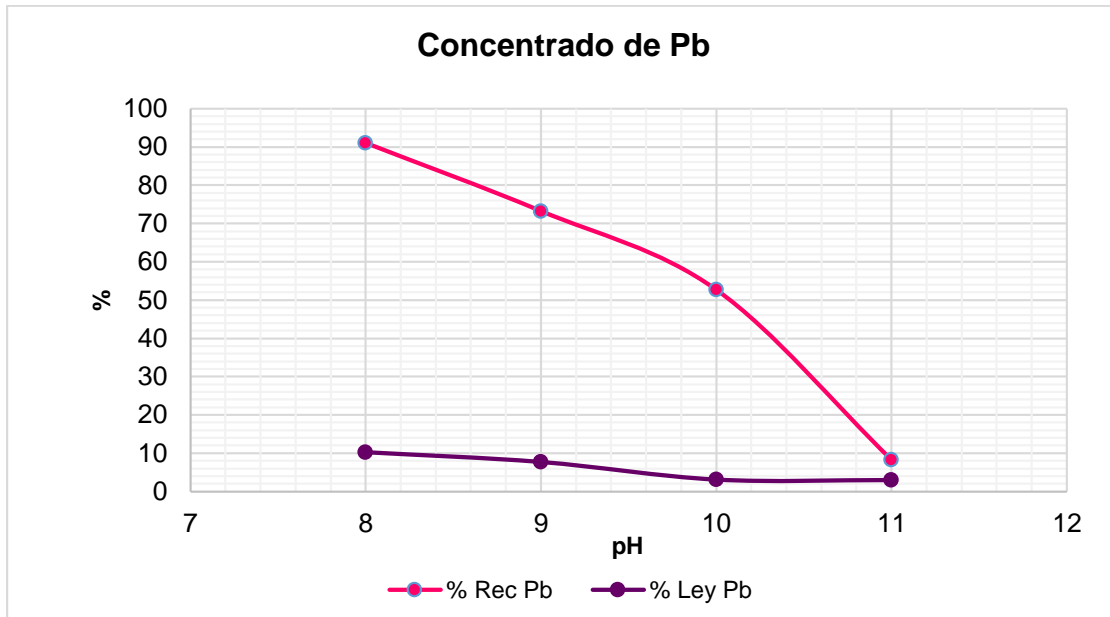


Figura III.6 Recuperación y ley de galena en flotación primaria de Pb en función del pH.
Concentrado de Pb.

Las Figuras III.5 y III.6 muestran los porcentajes de recuperación de Fe y Pb en función del pH para 4 flotaciones primarias de plomo. Para el Pb el porcentaje de recuperación se ve disminuido con el aumento del pH. Como se ve en la figura III.4, el pH aumenta en función de la cantidad de CaO presente en la solución por lo que se puede decir que el CaO está actuando negativamente para la obtención de la mayor recuperación de esta, impide que el colector recupere los valores de galena para el circuito primario de Pb. Los % de ley muestran un comportamiento similar a los de recuperación en función del pH, para ambos casos son bajos por lo que se supondrá que el pH es independiente de estos.

Para el caso de la Pirita lo que se requiere es una depresión de esta por lo que el pH que da mejores resultados es de 9, pues se obtienen % de recuperación de galena de 73.25% que se encuentran en un valor aceptable y porcentajes bajos de pirita de 6.05%.

Se realizaron 4 pruebas más, que repiten las condiciones en la flotación primaria de Pb pero que cambian el pH para la flotación primaria de Zn. Se muestran los resultados de recuperación y % Ley para pirita y galena de las 8 flotaciones en las

Figuras III.7 y III.8 respectivamente. En la tabla III.2 se enlistan las condiciones empleadas en cada una de las pruebas de flotación selectiva.

Tabla III.2. Pruebas de flotación, condiciones de operación y concentración de los reactivos utilizados en las pruebas.

Prueba	pH Circuito	pH circuito	CaO (mg/L)	CaO (mg/L) circuito Zn	Depresor (T5)	Colector (XEK)	Activador (CuSO ₄)
1	8	8	251.49	251.49	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M
2	9	9	487.51	487.51	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M
3	10	10	591.97	591.97	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M
4	11	11	661.61	661.61	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M
5	8	9	313.40	417.86	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M
6	9	10	487.51	591.97	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M
7	9	11	487.51	661.61	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M
8	10	11	557.15	661.61	20 ppm	1.5x10 ⁻⁴ M	1.5x10 ⁻⁴ M

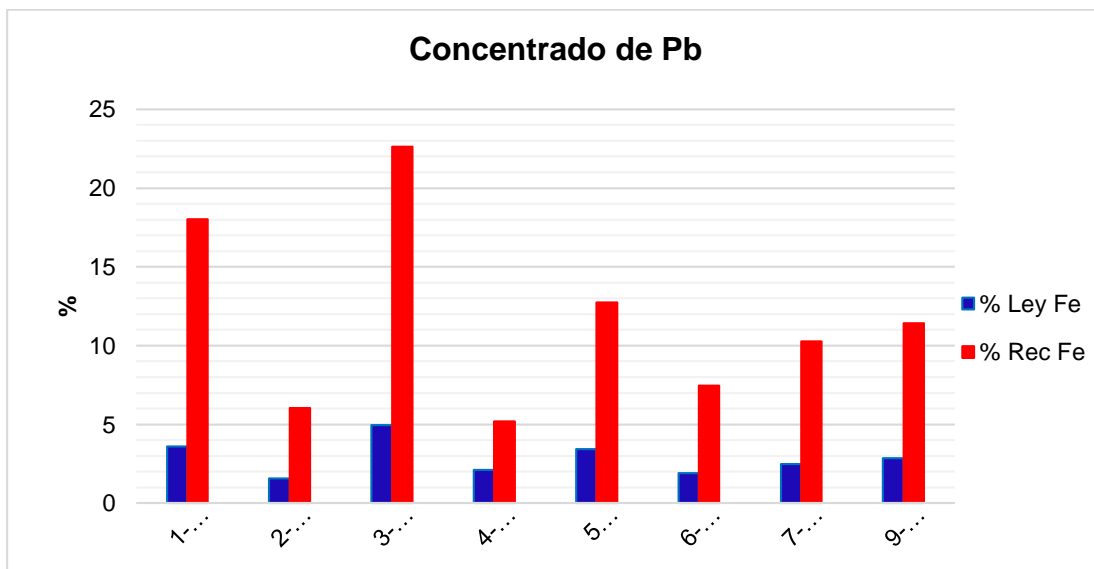


Figura III.7 Recuperación de pirita y porcentajes de ley en pruebas a diferentes pH. Circuito primario de Pb (concentrado de Pb).

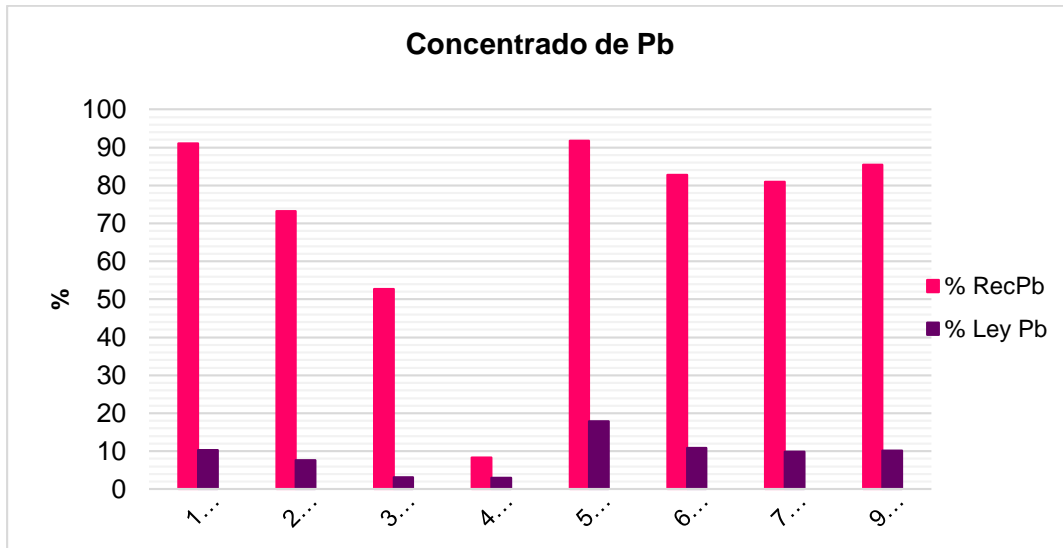


Figura III.8 Recuperación de galena y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (concentrado de Pb).

En las figuras III.7 y III.8 se muestra una relación del % de recuperación y la ley obtenida de pirita y galena respectivamente. Para la pirita (Figura III.7) que se requiere recuperar una cantidad baja las mejores condiciones son las de la prueba 4, con un pH de 11 y por lo tanto una concentración de CaO alta, el porcentaje de recuperación es de 5.21% y la ley es de 2.10%, esto permitiría predecir que el porcentaje más alto de pirita se encuentra en las colas de Pb para ser recuperado en el circuito primario de Zn.

De la figura III.8 se obtienen las condiciones más óptimas para la recuperación de galena, estas están dadas en la prueba 5, en esta prueba se ajustó el pH a 8 para el circuito primario de Pb obteniendo una recuperación de 91.79% y un % de ley de 17.87%, esta es la prueba con ambo porcentajes más altos, cabe mencionar que todos los % de ley son inferiores a 20%. De estos dos últimos gráficos observamos que la concentración de CaO mejora la depresión de la pirita y galena al mismo tiempo.

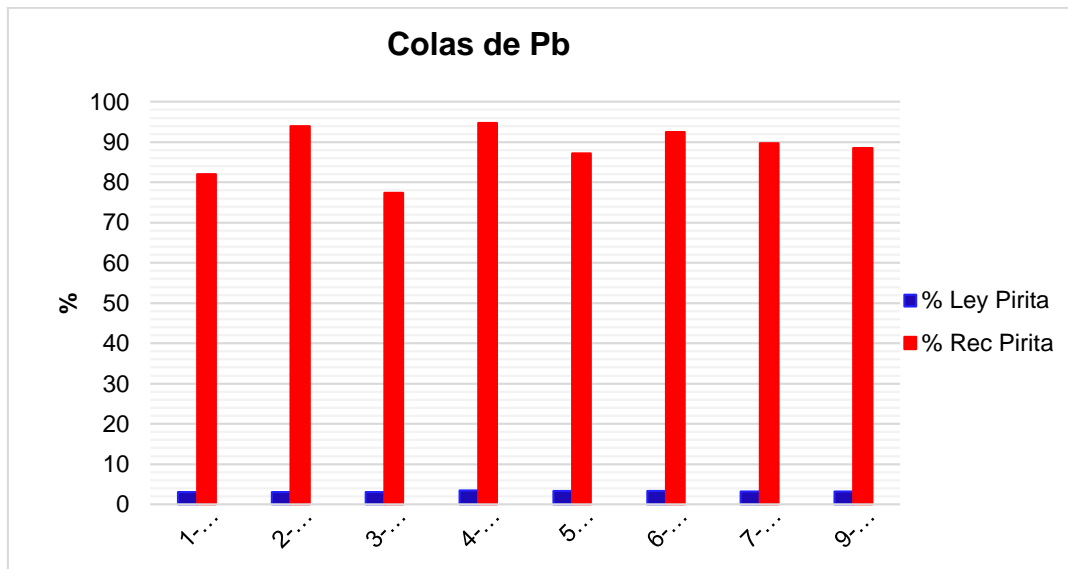


Figura III.9 Recuperación de pirita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (colas de Pb).

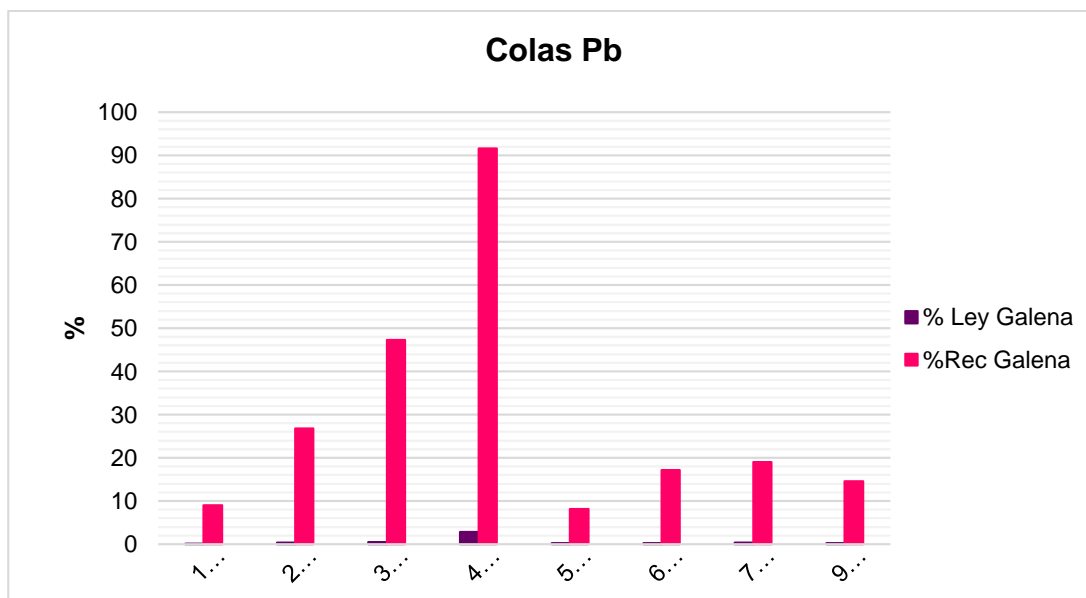


Figura III.10 Recuperación de galena y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (colas de Pb).

En las figuras III.9 y III.10 están representados los valores de recuperación de pirita y galena para el final del circuito primario de Pb (colas). Observamos en la figura III.9 que el % de recuperación de pirita es alto para todas las pruebas, pero el % ley

es muy bajo. El mayor % de recuperación se da en la prueba 4, esta flotación fue condicionada a un pH de 11 para ambos circuitos y se obtuvo una recuperación de 94.79 % contra un % ley de 3.4%. Comparando los resultados de la figura III.7 y III.9 se observa que la pirita se está deprimiendo correctamente.

Para la figura III.10 que muestra los valores de recuperación y ley de galena en las diferentes pruebas de flotación de circuito primario de Pb, observamos que los mejores resultados se obtienen en la prueba 5 en la cual para esta primera parte se ajustó el pH a 8 obteniendo un % de recuperación de 8.21 en colas de Pb. La prueba menos favorable para los resultados que se quieren obtener es la 4, esta prueba se realizó ajustando el pH a 11 en ambos circuitos, el % de recuperación es de 91.65% lo que nos indica que el material flotado en los concentrados de plomo fue muy pobre, el % ley recuperado fue de 2.91 recordando que los valores de ley se encontraban bajos en ambos minerales.

Las figuras III.11 y III.12 muestran la recuperación y %ley de esfalerita en el circuito primario de plomo, concentrado y colas respectivamente. Los resultados para este mineral favorecen la recuperación de Zn en la mayoría de las pruebas, lo cual es un resultado inesperado al que se quería obtener.

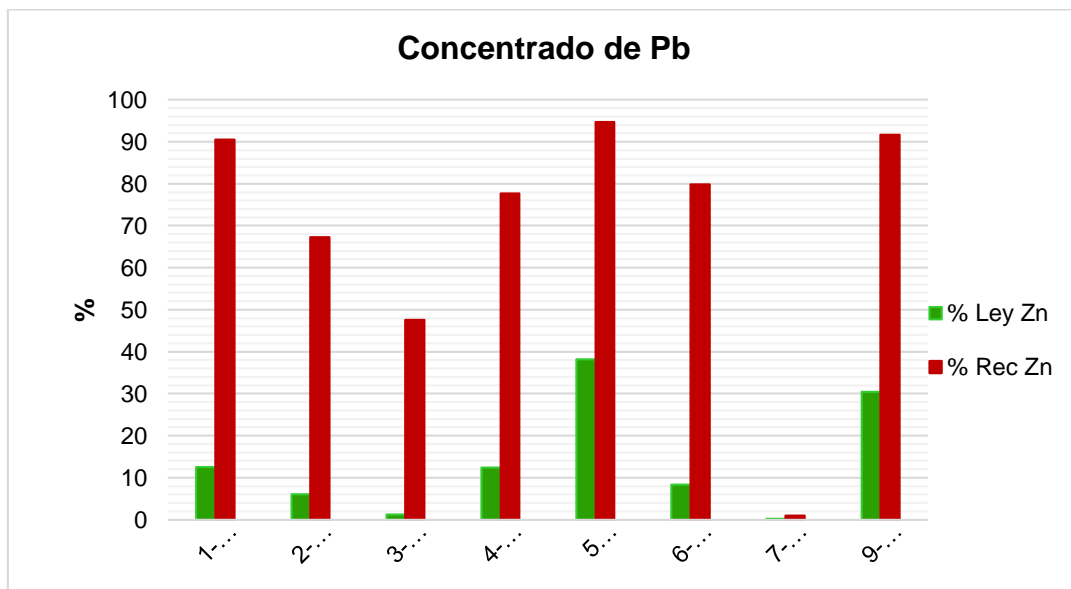


Figura III.11 Recuperación de esfalerita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (concentrado de Pb).

En la figura III.12 se observan los valores obtenidos en las colas del circuito primario de Pb, la prueba 7 muestra un % de recuperación de Zn más cercano a lo esperado, con un valor de 99.05 % pero ley baja.

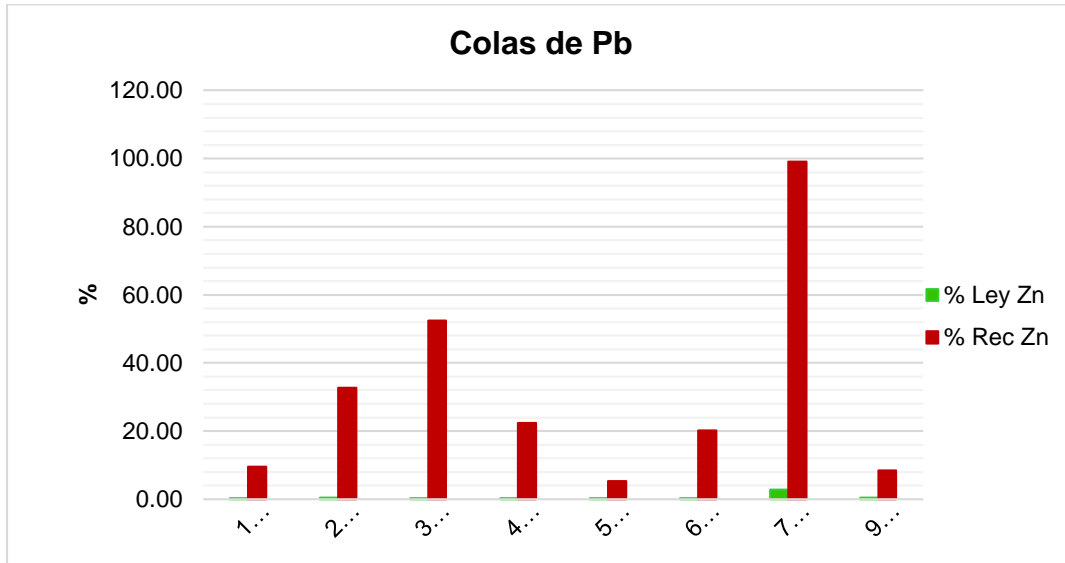


Figura III.12 Recuperación de esfalerita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Pb (colas de Pb).

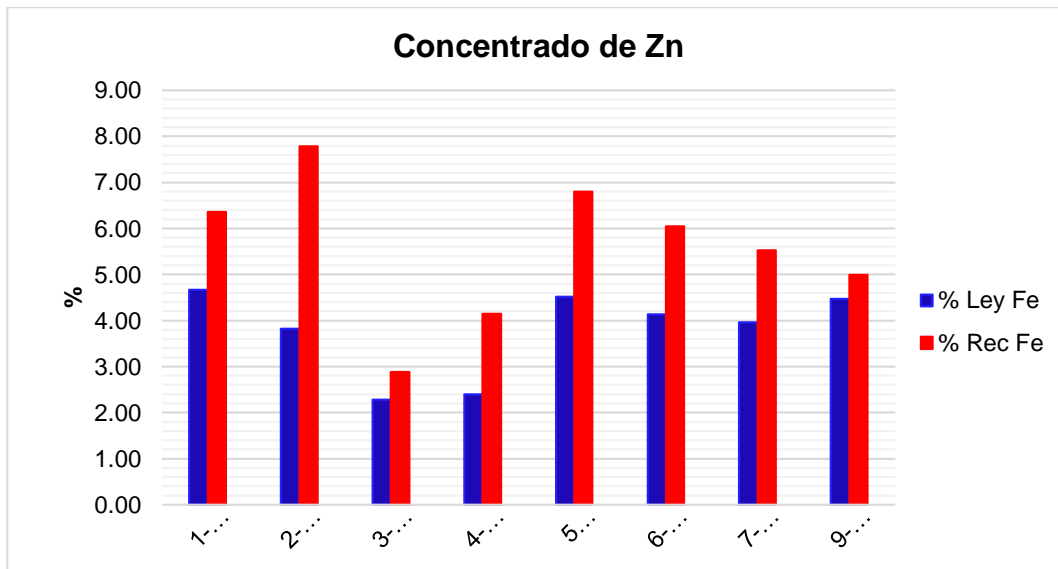


Figura III.13 Recuperación de pirita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Zn (concentrado de Zn).

La figura III.13 muestra la recuperación de pirita en el circuito primario de Zn, los porcentajes de recuperación están por debajo de 10% que es el valor permitido, pero con relación en el circuito anterior se observan valores más elevados en el % de Ley lo cual puede ser debido al activador. Los mejores resultados son en aquellas pruebas donde el pH fue aumentado para el circuito primario de Zn con respecto al circuito primario de Pb.

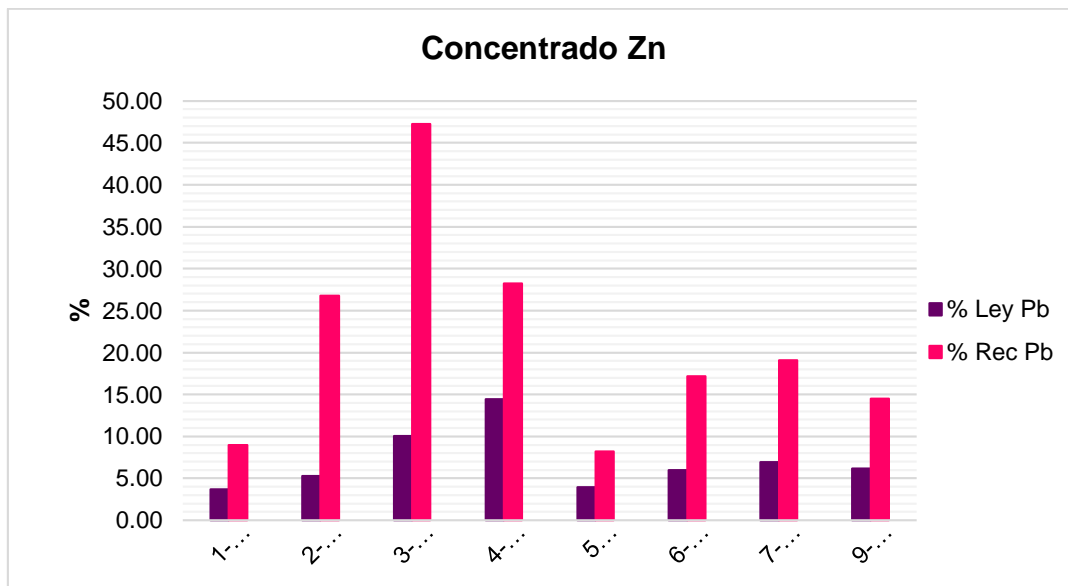


Figura III.14 Recuperación de galena y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Zn (concentrado de Zn).

Para el caso de la galena (Figura III.14) los %ley en algunos casos se vieron favorecidos por el activador (CuSO_4) y los % de recuperación en este circuito son en su mayoría superiores al 10%.

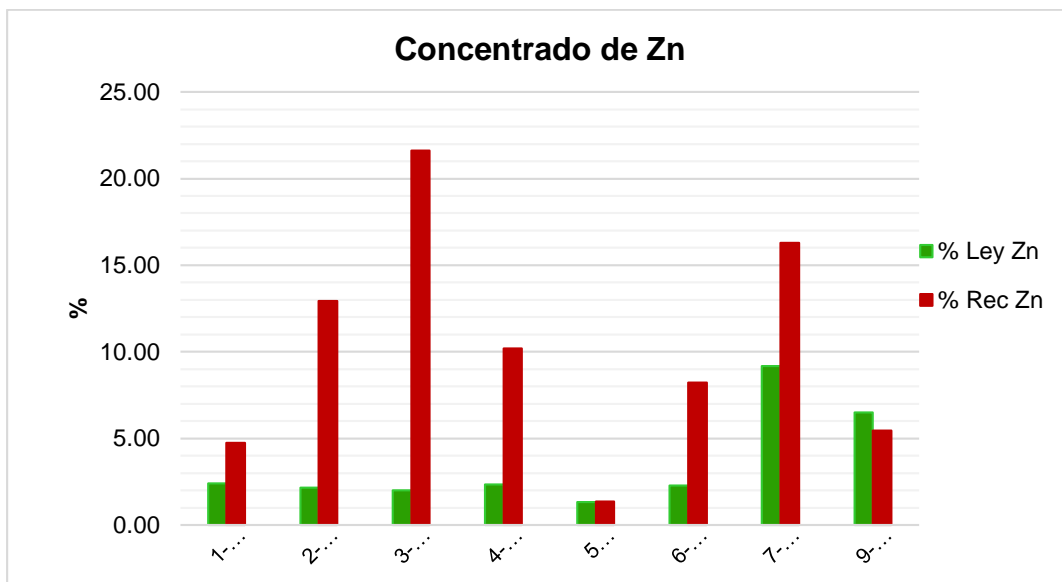


Figura III.15 Recuperación de esfalerita y ley en diferentes pruebas de flotación. Circuito primario de Zn (concentrado de Zn).

En los pH más elevados se observa una mayor recuperación de Zn (Figura III.15), puede ser por una mejor interacción con el activador quien forma una capa de sulfato de zinc que permite mejor flotabilidad de este. El % Ley fue favorecido al aumentar del pH en 2 unidades y agregar activador según se observa en los resultados de la prueba 7, en esta prueba el circuito primario de Pb fue flotado a pH 9 y el circuito primario de Zn a pH 11.

Comparando los resultados obtenidos para cada etapa en ambos circuitos de flotación se puede observar que las condiciones que se acercan más a valores deseados para circuito primario de Pb y circuito primario de Zn, están dadas por la prueba 7 cuyos valores se comparan en la tabla III.3, mostrada a continuación.

Tabla III.3. Porcentajes de ley y recuperación de prueba 7 (7-pH9-11), resultados de la condición más favorable para las pruebas de flotación.

Concentrado de Pb		Colas Pb		Concentrado de Zn	
%Rec Fe	10.28	%Rec Fe	89.72	%Rec Fe	5.53
%Ley Fe	2.47	%Ley Fe	3.22	%Ley Fe	3.96
%Rec Pb	80.93	%Rec Pb	19.07	%Rec Pb	19.07
%Ley Pb	9.83	%Ley Pb	0	%Ley Pb	6.91
%Rec Zn	0	%Rec Zn	99.05	%Rec Zn	16.29
%Ley Zn	0	%Ley Zn	2.8	%Ley Zn	9.17

3.1.2.2 Relación de potenciales y recuperación en concentrado de Pb y concentrado de Zn

En esta sección se comparan los valores de potenciales de las pruebas de circuito abierto y pruebas de flotación, para mostrar los resultados más relevantes, se consideraron los valores mostrados en la sección 3.1.2.1 seleccionando para cada valor de pH los mejores porcentajes de recuperación para cada concentrado.

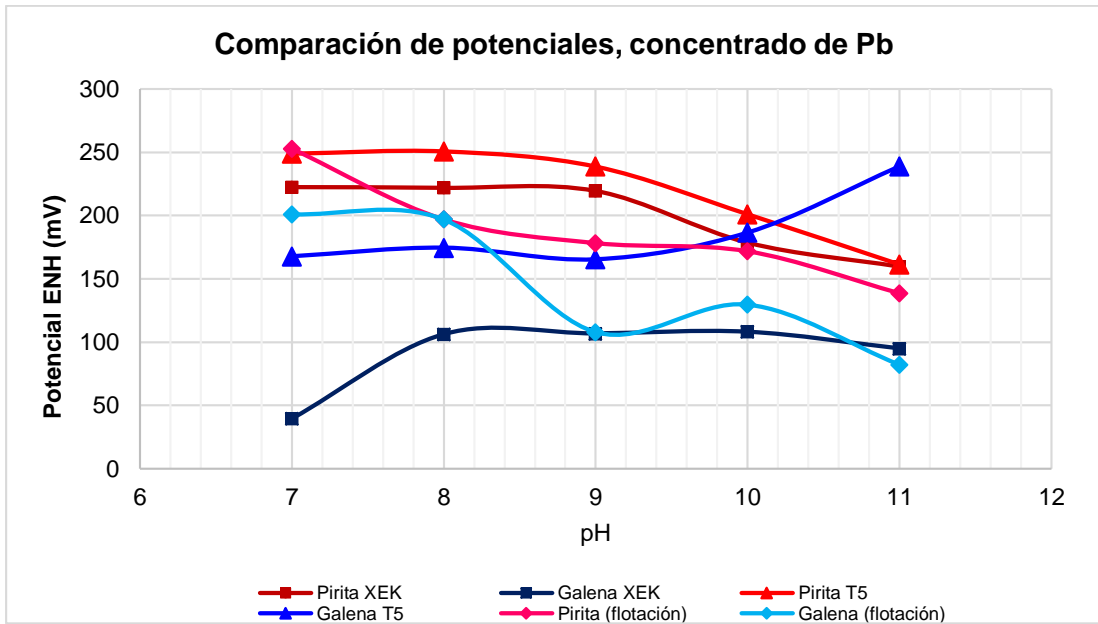


Figura III.16 Curvas de potenciales en XEK, T5 y en el acondicionamiento para las pruebas de flotación selectiva en concentrado de Pb. Se muestran 4 valores de pH diferentes.

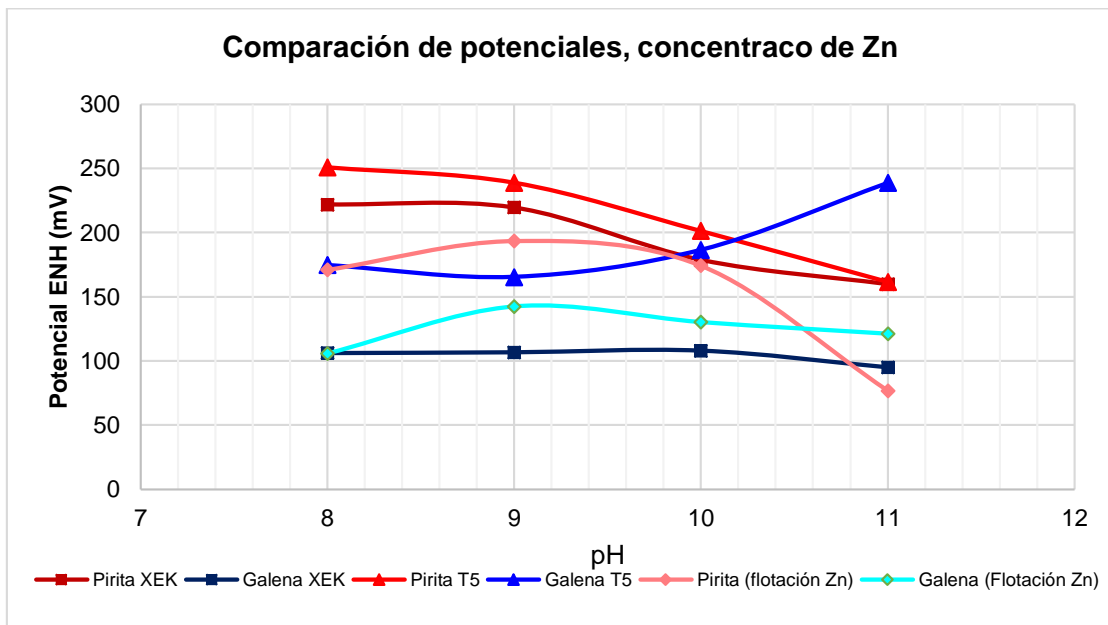


Figura III.17 Curvas de potenciales de reposo (soluciones XEK y T5) y potenciales de pulpa en etapa de acondicionamiento durante las flotaciones de concentrado de Zn.

En las figuras III.16 y III.17 se presenta una comparación de los valores de potencial obtenidos en las pruebas de potencial de reposo en solución de XEK y T5, así como los potenciales obtenidos en las pruebas de flotación selectiva durante la etapa de acondicionamiento para concentrado de Pb (III.16) y concentrado de Zn (III.17). Las pruebas de flotación se realizaron para pH 8,9,10 y 11 debido a que el pH de la pulpa tenía valores cercanos a 7, por lo que lograr este valor durante la flotación resultaba imposible por lo que el primer punto en la curva de potencial de flotación para concentrado de Pb es el valor de potencial antes de agregar el CaO.

Observando las curvas de pirita (Figura III.17) se aprecia que el potencial de la pulpa antes de agregar el CaO es ligeramente más anódico que los potenciales de reposo en las dos soluciones empleadas, para la segunda flotación a pH 8 se observa una caída de potencial muy notoria pasando de 252.7 mV (sin CaO) a 197 mV, la pirita se está deprimiendo. Para el caso de la galena ocurre exactamente lo mismo que con la pirita, al agregar CaO el potencial se vuelve más catódico, en este caso el cambio no es favorable ya que al volverse más hidrofílico la flotabilidad disminuye. El comportamiento de las curvas de pirita tiene la misma tendencia en valores de pH 9, 10 y 11 para cada prueba, pero en las flotaciones los potenciales son inferiores. Para la galena la tendencia en pH9 y 10 es similar pues es el rango en el que se observa mayor estabilidad en todas las pruebas.

En la figura III.17 observamos los potenciales en concentrado de Zn, es decir la segunda etapa de la flotación selectiva. Analizando los valores de potencial de pirita, se observa que los potenciales de flotación son inferiores a los potenciales de reposo para las pruebas en las dos soluciones, la tendencia es similar lo que permite observar que los mejores resultados en cuanto a recuperación de Fe en el circuito primario de Zn se esperan en valores de pH 9 y 10 es decir concentraciones altas de CaO. Para la galena los mejores resultados se esperan en valores de pH 8 y potenciales alrededor de 177mV, recordando que en el concentrado de Zn lo que se quiere es una recuperación baja de Pb.

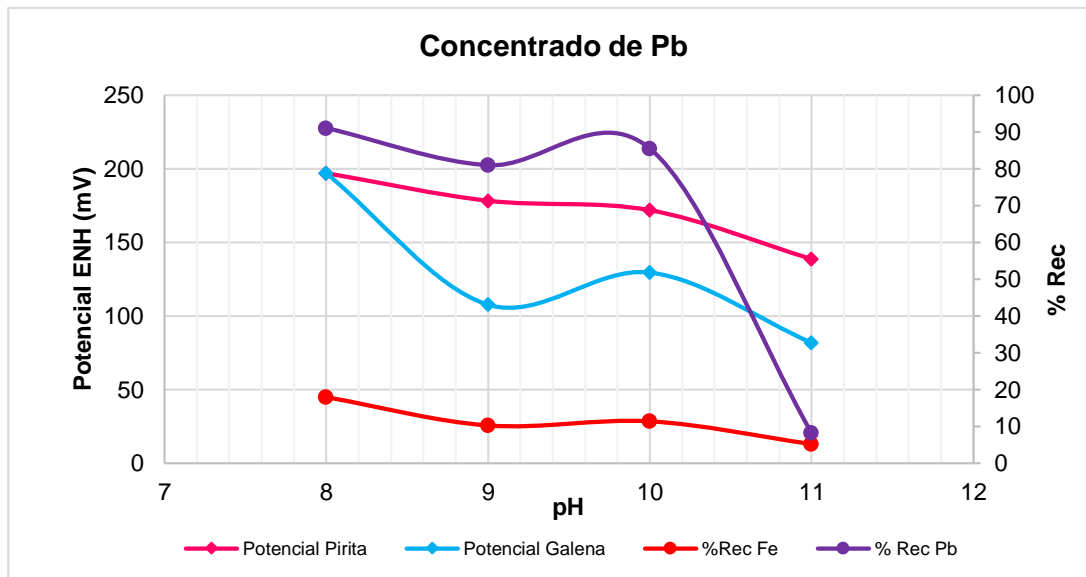


Figura III.18 Recuperación de minerales (pirita y galena) y potencial de pulpa en función del pH, en concentrado de Pb.

En la Figura III.18 los resultados experimentales para concentrado de Pb, muestran que la recuperación de pirita decrece cuando el pH es mayor y con la misma tendencia los valores de potencial se vuelven más catódicos. La mayor recuperación se obtiene a pH 8 con valor porcentual de 18.01% en peso, logrado con un potencial de pulpa de 197 mV. Los mejores valores para la depresión de pirita se encuentran a pH 11, obteniendo 8.35% en peso de pirita con un potencial de pulpa de 139 mV. En valores de pH 9 y 10 se observa estabilidad en la recuperación al igual que en el cambio de potencial, obteniendo recuperaciones bajas de pirita y recuperaciones altas de galena. Para recuperaciones altas de galena en concentrado de Pb los mejores valores se obtienen a un pH de 8, con un valor de 91.02 % de recuperación de galena a un potencial de 197mV, los valore a pH 9 y 10 igual muestran valores altos con porcentajes de recuperación de 80.93% y 85.48% respectivamente, mientras que a pH 11 no se logra recuperar un buen porcentaje de galena, el CaO en concentraciones elevadas afecta la recuperación de esta.

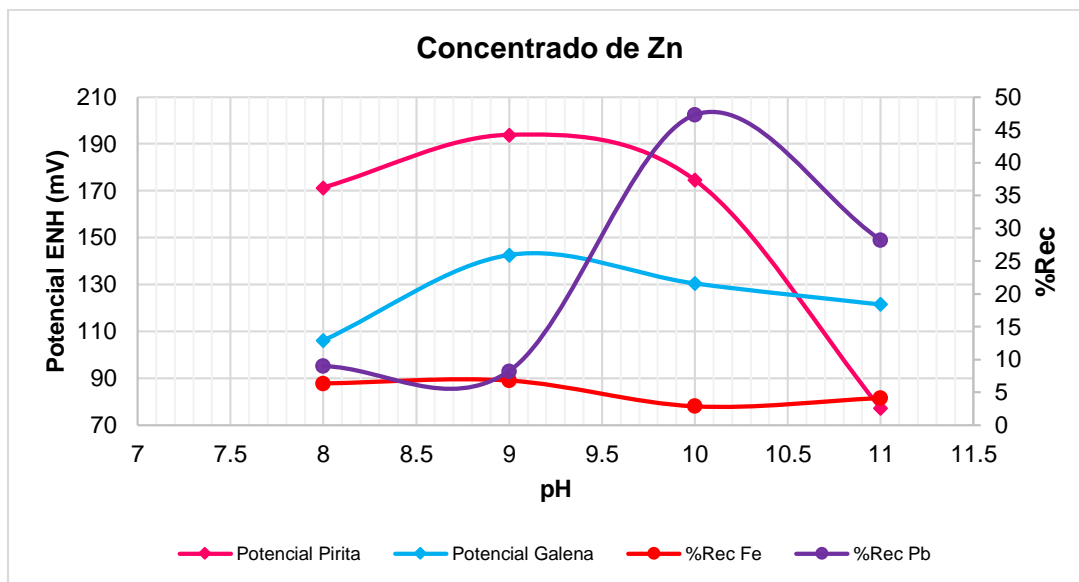


Figura III.19 Recuperación de minerales (pirita y galena) y potencial de pulpa en función de pH, en concentrado de Zn.

Los resultados experimentales de las flotaciones para concentrado de Zn (Figura III.19) muestran que las mejores condiciones para recuperación de pirita se obtienen a pH 9 con un valor de 8.21 %Rec a un potencial de 142.3mV, valor de recuperación muy bajo. En cuanto a las recuperaciones de galena para este circuito, el mejor resultado se obtuvo a pH 8 con un valor de 8.98 %Rec a 105.9 mV, recordando que la galena debió ser extraída mayormente en el circuito primario de plomo, dejando cantidades bajas de esta para el circuito primario de Zn.

Una vez comparados los potenciales de reposo, potenciales de flotación y porcentajes de recuperación en cada concentrado, así como entre los concentrados, son seleccionadas las condiciones que se adapten a este experimento, los mejores valores de recuperación y los más bajos según sea el caso.

En circuito primario de Pb con un pH de 9 la prueba 7 presenta porcentajes de recuperación de Fe de 10.28%, Pb 80.93, Zn 0%. Los valores de potencial en este valor de pH no son los valores más catódicos logrados en comparación con pruebas a mayores pH sin embargo esto permitió obtener porcentajes de recuperación altos, en la tabla III.4 se presentan los valores obtenidos en cada concentrado.

Tabla III.4 Representación de resultados seleccionados.

Concentrado de Pb		Concentrado de Zn		Potencial de flotación (mV)		Potencial en solución XEK (mV)		Potencial en solución T5 (mV)	
				Concentrado de Pb	Concentrado de Zn	pH 9	pH 11	pH 9	pH 11
%Rec Fe	10.28	%Rec Fe	5.53	160.3	193.5	219.5	161.5	238.9	161.5
%Ley Fe	2.47	%Ley Fe	3.96						
%Rec Pb	80.93	%Rec Pb	19.07	107.8	142.3	109	95	165.4	238.8
%Ley Pb	9.83	%Ley Pb	6.91						
%Rec Zn	0	%Rec Zn	16.29						
%Ley Zn	0	%Ley Zn	9.17						

Observamos en la tabla III.4 que los valores de potencial de reposo en las dos soluciones y los potenciales de flotación en el mismo valor de pH se encuentran en el mismo rango de valores, teniendo menor variación en las pruebas de solución de XEK y de potencial de flotación. Los valores de potencial de reposo en circuito abierto que dan una mejor idea de los resultados que se obtendrán en flotación son los obtenidos en solución de XEK pues junto con el CaO resultan los principales encargados en modificar la hidrofobicidad del material y aunque el efecto del CaO se ve potenciado con el T5 en las pruebas de circuito abierto, al comparar los valores de potencial de reposo con los valores de flotación se nota que difieren en todos los rangos de pH.

El potencial de reposo, proporcionó las condiciones de oxidación del colector sobre el mineral al equilibrio, a diferentes condiciones de pH a través de la concentración del CaO. El potencial de flotación proporcionó valores de potencial mixto

correspondiente a las posibles reacciones de oxidación anódica del reactivo sobre el mineral y la reducción catódica del oxígeno sobre la superficie del mismo.

Observando los valores de potencial y recuperación de Fe en los gráficos obtenidos en las pruebas de flotación selectiva, así como los potenciales de reposo se puede decir que los valores de potencial disminuyen después de que es adsorbido el colector en la superficie del mineral, este adopta carácter hidrofóbico, el potencial de la interface disminuye y es posible la flotación del mineral de Pirita al formar el Dixantógeno. Para el caso de la galena su flotabilidad será mayor al aumentar la hidrofobicidad con la formación del Metal Xantato.

Capítulo IV

4.1 Conclusiones

Los valores de potencial de reposo y de flotación de la pirita se vuelven más catódicos al incrementar la concentración de CaO y con ello el pH.

La mayor depresión de pirita se obtiene a valores de potencial menos catódicos que los de la galena y con el correspondiente incremento del pH.

Los valores de potencial serán más catódicos después de que es adsorbido el colector en la superficie de la pirita ya que al adoptar carácter hidrofóbico el potencial de la interfase disminuye y es posible su flotación con la formación de Dixantógeno.

Las mejores condiciones para la flotación selectiva del mineral PbS-ZnS, para el circuito de plomo, recuperación de 10.28% Fe, 80.93% Pb a pH 9, donde los valores de potencial fueron, en solución XEK la pirita tiene un potencial de reposo de 219.5mV, solución T5 238.9mV y potencial de flotación para pirita 178.3mV, para galena en solución XEK el potencial de reposo es de 117mV, solución T5 165.4mV, con un potencial de flotación de 107.8mV.

En el circuito primario de Zn, a pH 11 se obtuvieron porcentajes de recuperación de 84.19% Fe, 19.07%Pb y 82.76% de Zn, sus potenciales de flotación fueron de 193.5mV para pirita y 142.3mV para galena. Esto es, un efecto análogo al circuito de plomo, donde las mejores condiciones de concentración se obtuvieron cuando el potencial de flotación de la galena mostró valores más catódicos que los potenciales de flotación de la pirita.

6. Bibliografía y mesografía

1. David Michaud, D. M. (2017, 19 marzo). Froth Flotation Handbook. Recuperado 29 julio, 2019, de <https://www.911metallurgist.com/blog/flotation-process-manual-handbook>
2. Adamson, W., & Gast, P. (1997). *Physical chemistry of surfaces* (6ª ed.). New York, USA: Jhon Wiley & Sons.
3. David Michaud, D. M. (2018, 22 noviembre). A Manual of Flotation Processes Archives | Mineral Processing & Metallurgy. Recuperado 29 julio, 2019, de <https://www.911metallurgist.com/blog/tag/a-manual-of-flotation-processes>
4. American Cyanamid Company, A. C. C., & Saucedo Loya, M. E. S. L. Co. (1996). *Manual de productos quimicos para mineria* (Ed. rev.). New York, USA: American Cyanamid.
5. Jesus Espinoza O, J. E. (s.f.). Flotación de minerales. Recuperado 29 julio, 2019, de <https://procesaminerales.blogspot.com/2012/09/flotacion-minerales.html>
6. Carcamo, H., & Conejeros, V. (2000). Activación de la flotación de minerales mixtos oxidados de cobre por precipitación gaseosa. *Información tecnológica*, 11(1), 165–173.
7. Linares, N. (2010). *Procesamiento de minerales (Metalurgia II)* (2ª ed.). Perú, Perú: Universidad Nacional Jorge Basadre.

8. Sarquís, P., Ciribeni, V., & González, M. (2002). *Estudio del efecto depresor de reactivos orgánicos naturales en la flotación de sulfuros*. Documento presentado en Congreso CONAMET/SAM, San Jaun, Argentina.
9. Ramírez, R., 2017. Estudio de la depresión de la pirita empleando Schinopsis Balansae (T%) en el proceso de selección Pb-Zn, a través de estudios de Potencial Zeta, México: Tesis de Licenciatura UNAM.
10. Flores, J., 2018. Flotación de minerales, Potosí-Bolivia: Tesis de Licenciatura Universidad Autónoma Tomas Frías, Facultad de Ingeniería Minera.
11. Wills Barry, A. (2006). *Mineral processing technology, An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery* (7^a ed.). Oxford, UK: Butterorth-Heinemann.
12. Ramachandra Rao, S. (1992). *Surface chemistry of froth flotation* (6^a ed.). New York, USA: Plenum Publishers.
13. Urbano Reyes, G., Reyes Cruz, V. E., Veloz, M. A., & González, I. (2007). *Estudio electroquímico del comportamiento de la reactividad de la pirita en un mineral de arsenopirita*. Documento presentado en XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Pachuca, Hidalgo, México. Recuperado de https://www.uaeh.edu.mx/investigacion/icbi/LI_RecCorr/maria_veloz/SMEQ127.pdf
14. Ávila, J., & Genesca, J. (1986). *Más allá de la herrumbre I* (2^a ed.). Ciudad de México, México: Fondo de Cultura Económica.

15. Orozco, R. (2001). *Corrosión de aleación utilizada en platos separadores de celdas de combustible de carbonatos fundidos*. Tesis de maestría en ciencia de materiales. UNAM, Facultad de Química.
16. Ugaz, A., & Díaz, I. (1998, junio). Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de corrosión. *Revista de Química*, 2(1), 1–10.
17. Medina, O. (2006). *Análisis del deterioro por corrosión microbiológica en un acero de bajo carbono*. Maestría. UNAM, Facultad de Ingeniería.
18. Bockris, J. O. M., Amulya, K. N., & Gamboa, M. (2008). *Fundamentals of Electrodeposition* (2ª ed.). Dallas, TX, Estados Unidos de America: Springer.
19. Ávila, J., & Genesca, J. (1986). *Más allá de la herrumbre I* (2ª ed.). Ciudad de México, México: Fondo de Cultura Económica.
20. Medina, O. (2006). *Análisis del deterioro por corrosión microbiológica en un acero de bajo carbono*. Maestría. UNAM, Facultad de Ingeniería.
21. Cerrud, S., Ortiz, A. (2003) "Corrosión y Protección". Maestría. UNAM Facultad de Ingeniería, México.
22. Maron, S. H., & Prutton, C. F. (2001). *Fundamentos de Fisicoquímica* (4ª ed.). México, México: Limusa.
23. Rand, D. A., & Maderas, R. (1994). Control de potenciales de flotación de minerales de sulfuros y metales preciosos. *Revista Internacional de procesamiento mineral.*, 2(52), 29–42.

24. Perez, T., & Valle, M. (2001). *El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado*. Documento presentado en Publicaciones técnicas, Queretaro, Mexico.
25. Rao, S. R., Martin, C. J., Sandoval, I., Leroux, M., & Finch, J. A. (2003). *Possible Applications of Nitrogen Flotation of Pyrite*. Documento presentado en In Minerals, Materials and Industry, Institute of Mining and Metallurgy, E.U.A.
26. Johnson NW. Oxidation-Reduction Effects in Galena Flotation: Observations on Pb-Zn-Fe Sulphides Separation. Trans. Instn. Min. Metall.1982; 91, C32 - C37.
27. Rao SR and Finch JA. Galvanic (1998) Interactions Studies on Sulphide Minerals. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol. 27, No 4: 253-259.
28. Marou B, Bessiere J, Houot R and Blazy P. (1996) Flotation of Sphalerite without Prior Activation by Metallic Ions. Trans. Instn. Min. Metall. 95: C50 - C53.
29. Rao, S. R., Leja, J. (2004) Surface chemistry of froth flotation, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
30. Aguirre, F. (2009). *Analizan en línea potencial electroquímico*. Recuperado de <http://www.mch.cl/reportajes/analizan-en-linea-potencial-electroquimico/>
31. Mctavish, S. (1998). Flotation Practice at Brunswick Mining. *CIM Bulletin*, 1(1), 115–120.
32. Hassibi, M., & Imman, S. (2014). *La preparación de la lechada de cal y su impacto en la eficiencia de proceso de flotación y costo de operación*.

Documento presentado en Congreso Internacional de Flotación de Minerales,
Lima, Perú.

33. Martínez, A. (2012). *Fisicoquímica de superficies e interfases* (Ed. rev.). Coahuila, México: Antonia Martínez Luévanos.
34. Taggart, A. F. (1996). *Elementos de Preparación de Minerales* (2ª ed.). Madrid, España: Ediciones Interciencia.
35. Lobos, L. (2015). *Evaluación del uso de NaSH en el circuito de flotación selectiva de molibdeno de los pelambres*. Licenciatura. Universidad de Chile.
36. Huerta, A. (1991). *Estudios de cinética de flotación en minas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos*. Maestría en Metalurgia. UNAM, Facultad de Química.
37. Rao, S. R. (2003). *Surface Chemistry of Froth Flotation V.2* (2ª ed.). New York, E.U.A: Springer US.
38. Brenet, J. (1980) *Introducción a la electroquímica de equilibrio y fuera del equilibrio* (1ª ed.). Mason. Ediciones.
39. Rao, S. R. (2004). *Surface Chemistry of Froth Flotation V.1* (2ª ed.). New York, E.U.A: Springer US.

Apéndice A

A.1

Cálculos de reactivos utilizados en las pruebas de potencial de reposo

Calculo para la preparación de solución XEK 1.5×10^{-4} M:

$$500\text{mL} \left(\frac{1.5 \times 10^{-4} \text{mol}}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{249.68\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.0187\text{g} \quad (2.1)$$

Se preparan soluciones 500 mL de solución 20ppm de T5:

Considerando que 1ppm= 1mg/L

$$500\text{mL} \left(\frac{20 \text{mg}}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) = 0.01\text{g} \quad (2.2)$$

A.2

Cálculo de mineral y reactivos utilizados en las pruebas de flotación:

En las pruebas de flotación selectiva se requiere un porcentaje de sólidos de 20% para lo cual se realiza el siguiente cálculo, considerando que la capacidad de la celda con la que se trabaja es de 1.1L (Celda Denver):

$$\text{Masa de sólidos} = \frac{\frac{20\%}{100\%}(1100\text{gH}_2\text{O})}{\left(1 - \frac{20\%}{100\%}\right)} = 275\text{g de mineral} \quad (2.3)$$

Se emplea T5 a 20 ppm:

$$1100\text{mL} \left(\frac{20 \text{ mg}}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) = 0.022\text{g} \quad (2.4)$$

XEK a una concentración de $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$:

$$1100\text{mL} \left(\frac{1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{249.68\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.041\text{g} \quad (2.5)$$

CuSO_4 como activador a una concentración de $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$:

$$1100\text{mL} \left(\frac{1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{159.46\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.0263\text{g} \quad (2.6)$$

Como modificador de pH se utiliza una solución 3M de CaO (lechada):

$$500\text{mL} \left(\frac{3\text{mol}}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{56\text{g}}{\text{mol}} \right) = 84\text{g} \quad (2.7)$$

Apéndice B

B.1 Balance metalúrgico de las pruebas de flotación selectiva, celda Denver Lab 12

1)

1-pH8:

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	10.50	4.33	3.72	2.41	4.67	0.39	0.25	0.49	8.98	4.75	6.35
Colas de Zn	193.30	79.74	0.00	0.13	3.02	0.00	0.25	5.84	0.00	4.72	75.64
Colas de Pb	203.80	84.08	0.19	0.25	3.11	0.39	0.50	6.33	8.98	9.46	81.99
Concentrado de Pb	38.60	15.92	10.26	12.50	3.60	3.96	4.83	1.39	91.02	90.54	18.01
Alimentación	242.40	100.00	1.79	2.20	3.18	4.35	5.33	7.72	100.00	100.00	100.00

2)

2-pH9:

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	16.04	6.44	5.29	2.16	3.82	0.85	0.35	0.61	26.75	12.95	7.79
Colas de Zn	203.00	81.47	0.00	0.26	3.34	0.00	0.53	6.78	0.00	19.72	86.16
Colas de Pb	219.04	87.91	0.36	0.37	3.11	0.85	0.87	7.39	26.75	32.67	93.95
Concentrado de Pb	30.13	12.09	7.71	5.98	1.58	2.32	1.80	0.48	73.25	67.33	6.05
Alimentación	249.17	100.00	1.18	0.99	2.92	3.17	2.68	7.87	100.00	100.00	100.00

3)

3-pH10:

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	11.82	4.45	10.03	2.01	2.28	1.19	0.24	0.27	47.27	21.63	2.89
Colas de Zn	211.24	79.54	0.00	0.16	3.29	0.00	0.34	6.95	0.00	30.77	74.50
Colas de Pb	223.06	83.99	0.50	0.24	3.04	1.19	0.58	7.22	47.27	52.39	77.39
Concentrado de Pb	42.52	16.01	3.11	1.23	4.96	1.32	0.52	2.11	52.73	47.61	22.61
Alimentación	265.58	100.00	0.93	0.41	3.46	2.51	1.10	9.33	100.00	100.00	100.00

4)

4-pH1:

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	14.70	5.58	14.46	2.34	2.40	2.13	0.34	0.35	28.21	10.21	4.14
Colas de Zn	227.60	86.41	2.10	0.18	3.39	4.78	0.41	7.72	63.44	12.16	90.65
Colas de Pb	242.30	91.99	2.91	0.32	3.40	6.91	0.75	8.07	91.65	22.36	94.79
Concentrado de Pb	21.10	8.01	2.98	12.40	2.10	0.63	2.62	0.44	8.35	77.64	5.21
Alimentación	263.40	100.00	2.80	1.25	3.16	7.53	3.37	8.51	100.00	100.00	100.00

5)

5-pH8-9

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	13.60	5.27	3.95	1.35	4.52	0.54	0.18	0.61	8.21	1.36	6.79
Colas de Zn	211.00	81.72	0.00	0.25	3.45	0.00	0.53	7.28	0.00	3.90	80.47
Colas de Pb	224.60	86.99	0.23	0.30	3.32	0.54	0.71	7.89	8.21	5.25	87.26
Concentrado de Pb	33.60	13.01	17.87	38.19	3.43	6.00	12.83	1.15	91.79	94.75	12.74
Alimentación	258.20	100.00	2.43	5.03	3.36	6.54	13.54	9.05	100.00	100.00	100.00

6)

6-pH9-10

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	12.40	4.92	6.00	2.29	4.14	0.74	0.28	0.51	17.16	8.22	6.04
Colas de Zn	206.50	81.96	0.00	0.20	3.56	0.00	0.41	7.35	0.00	11.95	86.50
Colas de Pb	218.90	86.89	0.31	0.29	3.31	0.74	0.70	7.86	17.16	20.17	92.54
Concentrado de Pb	33.04	13.11	10.87	8.35	1.92	3.59	2.76	0.63	82.84	79.83	7.46
Alimentación	251.94	100.00	1.61	1.28	3.15	4.34	3.46	8.50	100.00	100.00	100.00

7)

7-pH9-11

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	11.90	4.39	6.91	9.17	3.96	0.82	1.09	0.47	19.07	16.29	5.53
Colas de Zn	223.60	82.51	0.00	2.48	3.21	0.00	5.55	7.18	0.00	82.76	84.19
Colas de Pb	235.50	86.90	0.35	2.80	3.22	0.82	6.64	7.65	19.07	99.05	89.72
Concentrado de Pb	35.50	13.10	9.83	0.18	2.47	3.49	0.06	0.88	80.93	0.95	10.28
Alimentación	271.00	100.00	1.60	2.49	3.16	4.31	6.70	8.53	100.00	100.00	100.00

8)

9-pH10-11

Producto	(g)	%Peso	%Ley Pb	%Ley Zn	%Ley Fe	CM Pb	CM Zn	CM Fe	%Rec Pb	%Rec Zn	%Rec Fe
Concentrado de Zn	9.40	3.42	6.20	6.50	4.47	0.58	0.61	0.42	14.52	5.47	4.99
Colas de Zn	231.37	84.30	0.00	0.14	3.04	0.00	0.32	7.03	0.00	2.90	83.59
Colas de Pb	240.77	87.72	0.25	0.39	3.14	0.58	0.93	7.45	14.52	8.37	88.59
Concentrado de Pb	33.70	12.28	10.18	30.39	2.85	3.43	10.24	0.96	85.48	91.63	11.41
Alimentación	274.47	100.00	1.49	4.15	3.12	4.01	11.18	8.41	100.00	100.00	100.00

Apéndice C

C.1 Análisis químico. Espectroscopia de Absorción Atómica

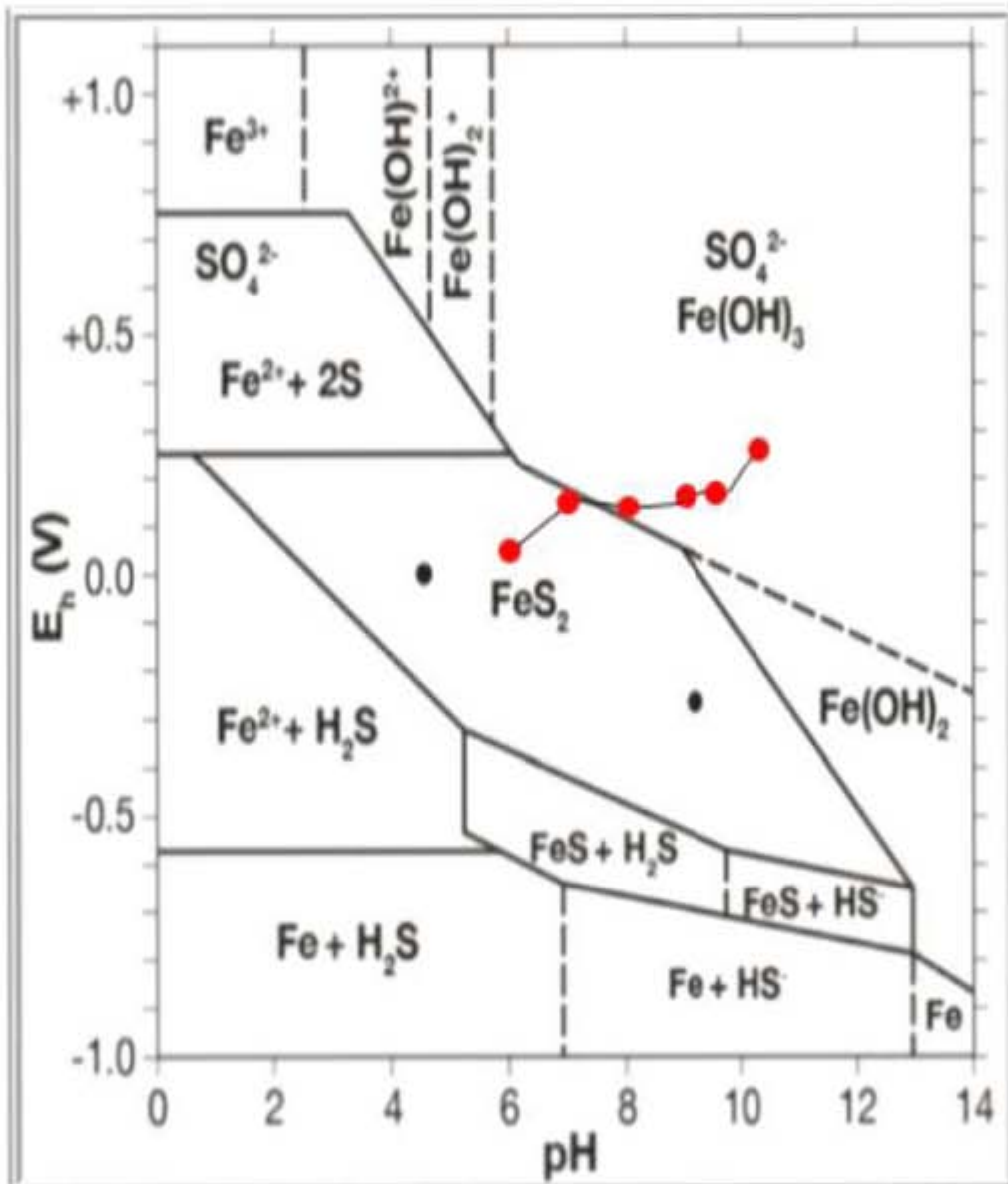
Resultados:

Muestra	Peso (g)	Fe(ppm)	% p/p	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Pb (%p/p)	Zn(%p/p)
PbC1-8	0.1008	36.25	3.6	103.4	126	10.26	12.5
ZnC1-8	0.1004	46.94	4.67	37.38	24.15	3.72	2.41
ZnT1-8	0.1005	30.39	3.02	-	1.327	-	0.13
PbC2-8	0.1009	16.03	1.59	85.58	38.73	8.48	3.84
ZnC2-8	0.1009	36.11	3.58	54.62	52.76	5.41	5.23
ZnT2-8	0.1005	44.55	4.43	-	2.831	-	0.28
PbC3-9	0.1004	15.86	1.58	77.41	59.99	7.71	5.98
ZnC3-9	0.1002	38.26	3.82	53.02	21.69	5.29	2.16
ZnT3-9	0.1005	33.61	3.34	-	2.61	-	0.26
PbC4-10	0.1008	49.95	4.96	31.39	12.38	3.11	1.23
ZnC4-10	0.1006	22.9	2.28	100.9	20.25	10.03	2.01
ZnT4-10	0.1029	33.86	3.29	-	1.647	-	0.16
PbC5-9-10	0.1014	19.48	1.92	110.2	84.66	10.87	8.35
ZnC5-9-10	0.1006	41.64	4.14	60.31	23.02	6	2.29
ZnT5-9-10	0.102	36.32	3.56	-	2.065	-	0.2
PbC6-9-11	0.1	24.82	2.47	98.73	92.06	9.83	9.17
ZnC6-9-11	0.1	40.19	3.96	70.12	25.21	6.91	2.48
ZnT6-9-11	0.1	33.5	3.21	-	1.871	-	0.18
PbC7-11	0.1	21.03	2.1	29.89	124.2	2.98	12.4
ZnC7-11	0.1	24.72	2.4	148.8	24.07	14.46	2.34
ZnT7-11	0.1	34.04	3.39	21.07	1.804	2.1	0.18
PbC8-8-9	0.1	34.38	3.43	178.9	382.3	17.87	38.19
ZnC8-8-9	0.1011	45.65	4.52	39.93	13.65	3.95	1.35
ZnT8-8-9	0.1	34.49	3.45	-	2.467	-	0.25
PbC9-10-11	0.1	28.63	2.85	102.3	305.4	10.18	30.39
ZnC9-10-11	0.1	44.94	4.47	62.33	65.37	6.2	6.5

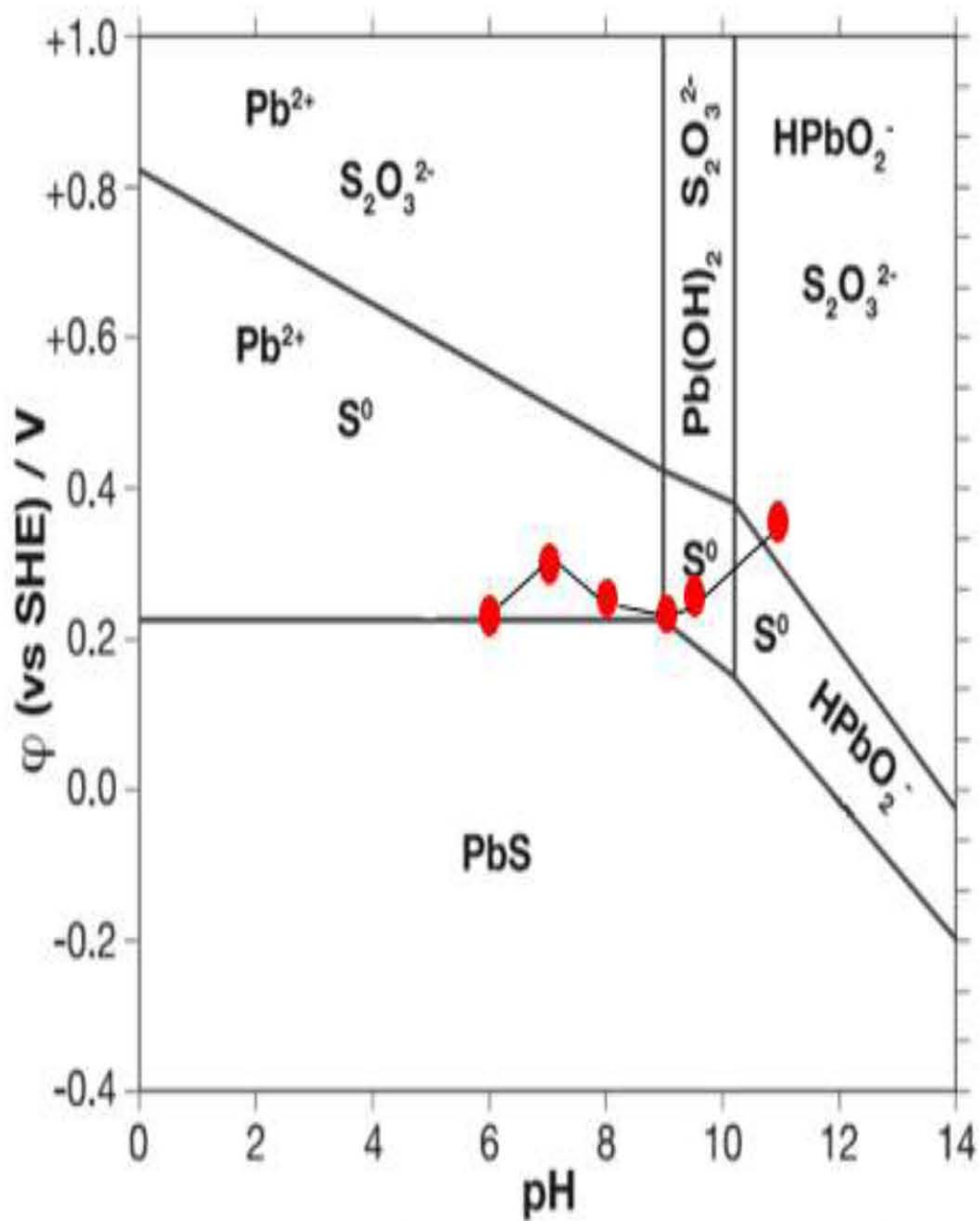
Apéndice D

Diagramas de pourbaix para FeS_2 y PbS

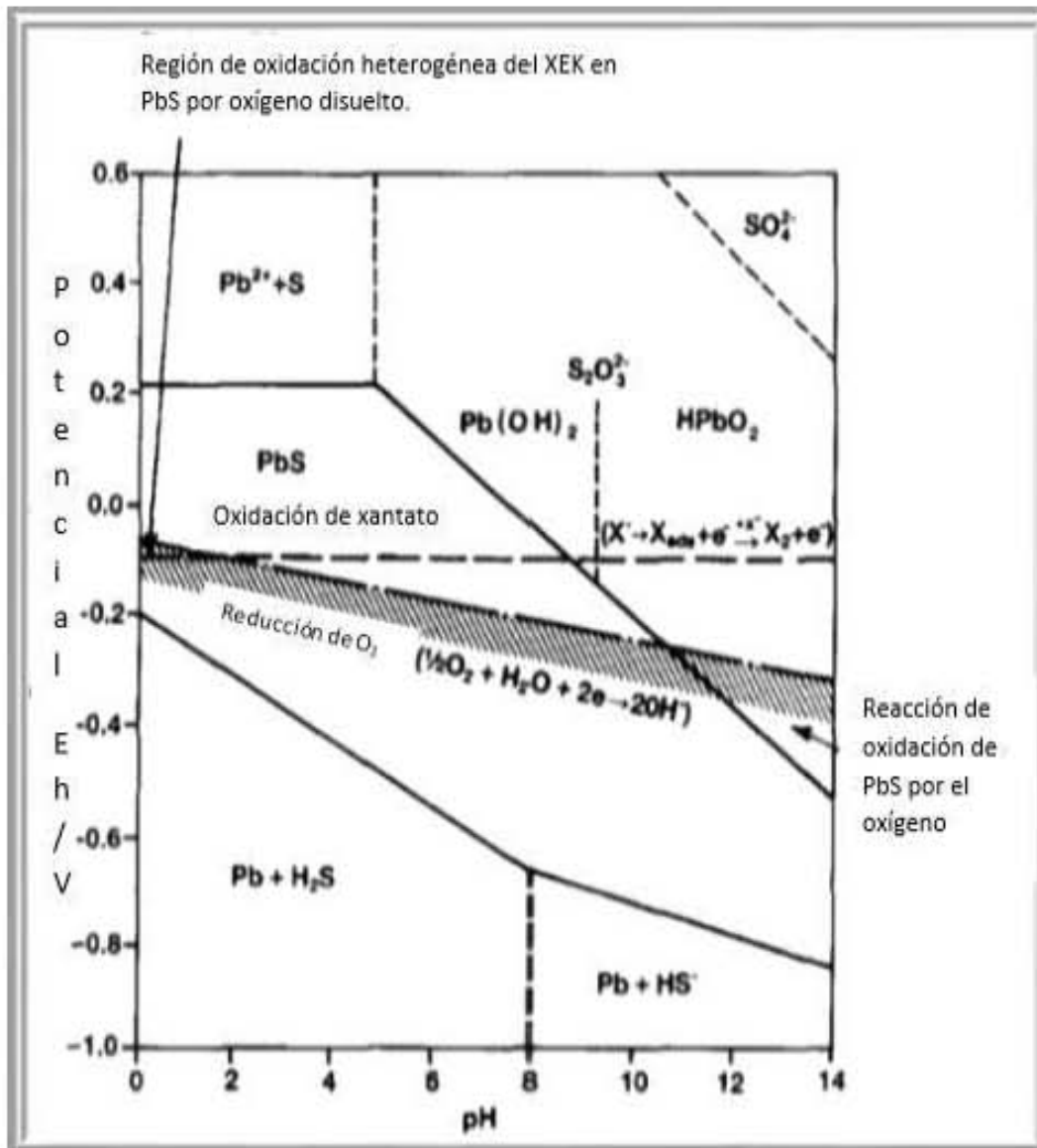
A) FeS_2



B) PbS



C) PbS-XEK



D) FeS_2 -XEK

