

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

88  
2ej.



EFFECTO DE LOS OXIDANTES SOBRE LA FLOTABILIDAD  
DE LA ARSENOPIRITA

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
SAMUEL DANIEL MEDINA KOSSE

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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).

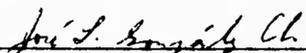
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

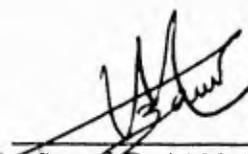
<b>PRESIDENTE</b>	<b>PROF. JOSE LUZ GONZALEZ CHAVEZ</b>
<b>VOCAL</b>	<b>PROF. ANTONIO HUERTA CERDAN</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>PROF. ROSA ELVA RIVERA SANTILLAN</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>PROF. TEZOMOC PEREZ LOPEZ</b>
<b>2do. SUPLENTE</b>	<b>PROF. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA</b>

**SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:**

**LABORATORIO 212, EDIFICIO "D" Y LABORATORIO 103, DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO. FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 D.F., México.**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. José Luz González Chávez**  
**ASESOR**

  
\_\_\_\_\_  
**Dra. Rosa Elva Rivera Santillán**  
**SUPERVISOR TECNICO**

  
\_\_\_\_\_  
**Samuel Daniel Medina Kosse**  
**SUSTENTANTE**

  
CONSEJO NACIONAL DE  
EDUCACION SUPERIOR

## AGRADECIMIENTOS

**Este trabajo lo dedico a:**

**los Colegios Maristas, a los que debo mi educación básica.**

**mi maestra Marusa, quien me enseñó desde la preparatoria las bondades de esta carrera y de la U.N.A.M..**

**mis abuelitos Concepción y Tomás, quienes me han brindado cariño infinito y sabios consejos.**

**mis abuelitos Evangelina y Samuel, porque estoy seguro que toda mi vida han orado por mí.**

**mis papás, Marynette y Rogelio, ya que sin su dirección y amor no sería gran parte de lo que soy y no sabría la mayor parte de lo que sé (es más, simplemente no sería).**

**mis hermanos, Mark y Rogelio, con quienes he compartido todas las etapas de mi vida, mis derrotas y mis triunfos.**

**mis familiares, quienes constantemente se han preocupado por estar cerca en el momento adecuado.**

**mis queridos amigos, tanto de niñez como de juventud y muy especialmente a mis amigos de universidad, con quienes estudié, discutí y me divertí.**

**mis maestros, especialmente:**

**mi buen maestro José Luz, quien me introdujo al campo de la investigación.**

**mi buen maestro Ramiro, quien me llevó al camino de la docencia.**

**mi Facultad de Química que me brindó la mejor educación universitaria que alguien puede recibir.**

**quien más me ayudó...**

**...Dios.**

## INDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION.</b>	2
<b>CAPITULO II. GENERALIDADES.</b>	5
II.1. La flotación como proceso de separación de minerales.	5
II.2. Angulo de contacto.	6
II.3. Flotación de sulfuros.	9
II.3.1. Quimiadsorción.	9
II.3.2. Doble capa eléctrica.	9
II.4. Potencial electrocinético o potencial zeta, $\zeta$ .	11
II.4.1. Importancia práctica del potencial zeta.	12
II.4.2. Medición del potencial electrocinético.	12
II.4.2.1. Método del potencial de flujo.	12
II.4.2.2. Método electroforético.	13
II.5. Colectores.	14
II.5.1. Clasificación de los colectores de flotación.	14
II.5.1.1. Colectores aniónicos.	14
II.5.1.2. Colectores catiónicos.	15
II.5.1.3. Aceites colectores.	16
II.6. Arsenopirita.	16
II.6.1. Características.	16
II.6.2. Inportancia del estudio de la arsenopirita.	17
II.6.2.1. Importancia económica.	17
II.6.2.2. Intoxicación por arsénico y productos arsenicales.	18
II.6.3. Localización de la arsenopirita en México.	20
<b>CAPITULO III. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.</b>	22
III.1. Flotación de la arsenopirita.	22
III.1.1. Interacción de la arsenopirita con los xantatos en el proceso de flotación.	22
III.2. Estudios de la oxidación superficial de la arsenopirita.	23
III.2.1. Oxidación superficial de la arsenopirita en medio básico y alcalino utilizando la técnica de voltamperometría cíclica; Estudios de Poling y Beattie.	24
III.2.2. Oxidación superficial de la arsenopirita en medio alcalino utilizando la técnica de voltamperometría cíclica; Estudio de Victor Sánchez y Brent Hiskey.	25
III.2.3. Composición de la superficie de la arsenopirita expuesta a medios oxidantes; Estudios de Alan N. Buckley .	26
III.3. Factores que afectan la flotación y depresión de la arsenopirita.	27
III.3.1. Efecto de la temperatura.	28
III.3.2. Efecto del pH.	29

III.3.3. Acondicionamiento con oxidantes.	29
III.3.4. Pruebas de flotación selectiva en una mezcla piritita-arsenopiritita.	29
<b>CAPITULO IV. TECNICA EXPERIMENTAL.</b>	<b>30</b>
IV.1. Estudio de la acción de los oxidantes hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) y permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) sobre la superficie de la arsenopiritita.	30
IV.1.1. Estudio de las reacciones de oxidación.	31
IV.2. Cinética de la reacción.	31
IV.3. Características electrocinéticas. Medición del potencial zeta.	32
IV.4. Pruebas de flotación.	33
<b>CAPITULO V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.</b>	<b>37</b>
V.1. Reacciones de oxidación de la arsenopiritita.	37
V.1.1. Estequiometría de las reacciones.	37
V.1.1.1. Oxidación con hipoclorito.	37
V.1.1.2. Oxidación con permanganato.	38
V.2. Cinética de las reacciones.	38
V.2.1. Oxidación con hipoclorito.	38
V.2.1. Oxidación con permanganato.	40
V.3. Características electrocinéticas.	42
V.3.1. Potencial zeta de la arsenopiritita natural.	43
V.3.2. Potencial zeta de la arsenopiritita oxidada con hipoclorito 1E-4M.	43
V.3.3. Potencial zeta de la arsenopiritita oxidada con permanganato.	44
V.3.4. Potencial zeta de la arsenopiritita con amilxantato 1E-3M.	45
V.3.5. Potencial zeta de la arsenopiritita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con hipoclorito 1E-4M.	46
V.3.6. Potencial zeta de la arsenopiritita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con permanganato 1E-4M.	47
V.4. Pruebas de flotación.	48
V.4.1. Influencia de la concentración del colector en la flotación de la arsenopiritita natural.	48
V.4.2. Influencia de la proporción de la carga hidroxarbonada del colector en la flotación de la arsenopiritita.	49
V.4.3. Influencia de la cantidad adsorbida de la arsenopiritita.	50
V.4.4. Características superficiales de la arsenopiritita con hipoclorito.	50
V.4.5. Características superficiales de la arsenopiritita con permanganato.	51
<b>CAPITULO VI. CONCLUSIONES.</b>	<b>54</b>
<b>CAPITULO VII. BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.</b>	<b>56</b>

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se investiga la influencia de los oxidantes permanganato e hipoclorito y de los colectores tipo xantato en la flotación de la arsenopirita, estudiando para ello la naturaleza y cinética de las reacciones de oxidación mediante el empleo de técnicas electroanalíticas.

Se presentan los resultados de los estudios polarográficos y de caracterización de iones realizados para deducir las reacciones de oxidación de la arsenopirita con los oxidantes empleados, y de potencial electrocinético para analizar las modificaciones superficiales efectuadas por acción del oxidante y/o colector. Por último se llevaron a cabo pruebas de flotación con el propósito de analizar los efectos provocados por los oxidantes empleados, longitud de la cadena hidrocarbonada del colector, concentración del colector, y combinación de los factores mencionados con anterioridad.

## **CAPITULO I. INTRODUCCION.**

De los minerales arsenicales, la arsenopirita es el más abundante en la corteza terrestre. Es un mineral que es visto desde dos enfoques opuestos: dados los efectos nocivos del arsénico, las reglamentaciones ambientales son muy severas en lo que respecta al contenido de este elemento en los efluentes líquidos y gaseosos de las compañías fundidoras que tratan concentrados metálicos, al ser la arsenopirita responsable del contenido de arsénico en los concentrados de plomo, zinc y cobre, su presencia es considerada indeseable debido a que los compradores de estos concentrados aplican altos castigos económicos cuando el contenido de arsénico es muy elevado. El segundo enfoque consiste en considerarla valiosa en aquellos yacimientos donde oro y plata se encuentran asociados a ella.

En principio, cualquier propiedad física puede ser usada para distinguir y separar partículas minerales de la ganga. En la práctica, la mayoría de los procesos caen dentro de alguno de los tres tipos siguientes. *Procesos de concentración gravimétrica* de partículas en su densidad, tamaño, forma, y el grado en que estas características en conjunto afectan la movilidad de las mismas a través de los fluidos. *Métodos magnéticos* que distinguen los minerales magnéticos de los que no lo son y por último, *Procesos de flotación* que utilizan diferencias en las propiedades superficiales de las partículas. Todos los procesos gravimétrico, magnéticos y por flotación son operaciones de concentración, de éstos el último mencionado es el más sensitivo, actualmente el de mayor empleo y se aplica a concentrados de tamaño fino (excluyendo coloides) donde sirve no sólo para separar los minerales de la ganga, sino también un mineral de otro [1,2].



Estimaciones [3] indican que la cantidad de mineral procesado mediante flotación superó en 1991 los dos millones de toneladas de 100 diferentes minerales. Este proceso es el más usado para la separación de sólidos en la industria minera y química. Las operaciones de flotación han sido empleadas comúnmente por la industria minera basadas en un conocimiento empírico y es altamente deseable el desarrollar procedimientos analíticos que ayuden a elucidar las reacciones que intervienen en el proceso.

Por lo antes citado, es de particular importancia estudiar las condiciones que permitan una separación eficaz de la arsenopirita, tanto por el interés económico de recuperar el oro y la plata asociados a ella, evitar las sanciones económicas dadas por los compradores de concentrados minerales por presencia de arsénico y evitar las multas señaladas por la reglamentación ambiental debidas a la emisión de residuos arsenicales, como por el interés ecológico de evitar la contaminación ambiental con arsénico.

El presente trabajo consiste en una revisión bibliográfica y un estudio experimental a nivel laboratorio de algunas condiciones que afectan la flotación de la arsenopirita. Se muestra que la flotabilidad de la arsenopirita puede ser disminuida cuando a ésta se le oxida en su superficie. Por métodos electroquímicos y analíticos se estudiaron los cambios provocados en la superficie de la arsenopirita por efecto del uso de hipoclorito y permanganato como agentes oxidantes y se hace una propuesta de las reacciones que ocurren en la superficie del mineral. Mediante mediciones de potencial zeta se analizan los cambios producidos en la arsenopirita por efecto de los oxidantes empleados y el grado en que esto permite una menor adsorción del colector en la superficie del mineral. Después se estudió la cinética de las reacciones de oxidación por mediciones potenciométricas, descubriéndose que la oxidación con permanganato ocurre con mayor velocidad que cuando se emplea hipoclorito como oxidante, y por pruebas de flotación se observó que la arsenopirita oxidada con hipoclorito se deprime de manera más marcada que la oxidada con permanganato. Por último se realizaron pruebas de flotación en las cuales se observó que a mayor longitud de la cadena hidrocarbonada del colector utilizado y a

concentraciones más elevadas de éste se logra mayor flotabilidad del mineral, sin importar que haya sido o no oxidado previamente.

## CAPITULO II. GENERALIDADES.

### II.1. La flotación como proceso de separación de minerales

La flotación es un proceso de separación en donde los minerales, previamente triturados y molidos hasta un tamaño de partícula donde los constituyentes individuales se encuentran liberados, son suspendidos en una solución acuosa mediante una agitación apropiada. El objetivo del proceso consiste en separar selectivamente el o los componentes valiosos de los no valiosos llamados colas o ganga. Para este fin se inyectan burbujas de gas dispersas a través de la pulpa de mineral para que el o los componentes valiosos se adhieran selectivamente a éstas, formando agregados de baja densidad que tienden a flotar hacia la superficie de la pulpa para dar lugar a una cama de espuma que puede ser retirada de la superficie por medios mecánicos. La figura 1 muestra la representación elemental del proceso en una celda de flotación.

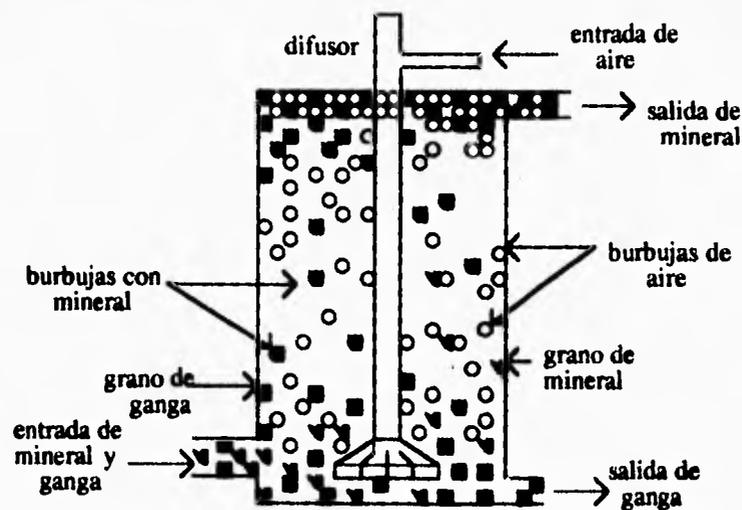


Figura 1: Celda y proceso de flotación.

Para que las partículas minerales se adhieran a las burbujas de gas, es necesario que previamente hayan sido hidrofobizadas mediante la adsorción de surfactantes. Para que la adsorción se realice es necesario que exista un enlace apropiado con alta energía entre los colectores y las superficies de las partículas por flotar. En la separación de mezclas minerales complejas se requiere de la adición de reactivos depresores, los cuales pueden ayudar a mantener algunos componentes de la mezcla con un carácter hidrofílico, o bien activantes, que pueden reforzar la acción de los reactivos colectores. En caso de que la espuma no sea lo suficientemente estable como para sostener los componentes valiosos de la pulpa, es necesario adicionar reactivos espumantes.

## II.2. Angulo de contacto.

La mayoría de los minerales son humectables por la fase acuosa, así, la flotación de un sólido depende de la adsorción de un surfactante en su superficie. El primer paso de la flotación es hidrofobizar la superficie del mineral a flotar y, por medio del uso de reactivos químicos de flotación, se reemplaza la interfase mineral-líquido por la interfase mineral-gas. Una forma de conocer el grado de estabilidad de la adhesión de las burbujas de aire a la superficie del mineral es medir el ángulo de contacto formado entre las fases sólida, líquida y gaseosa. La ecuación de Young (ecuación 1) presenta la condición termodinámica general para que exista el contacto entre las tres fases presentes en los sistemas de flotación.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos\theta \quad (1)$$

Donde:

- $\gamma_{sg}$  = tensión interfacial sólido/gas
- $\gamma_{sl}$  = tensión interfacial sólido/líquido
- $\gamma_{lg}$  = tensión interfacial líquido/gas
- $\theta$  = ángulo de contacto

El cambio de energía libre que acompaña el desplazamiento de una área unitaria de la interfase sólido/líquido por la interfase sólido/gas se expresa por la ecuación de Dupré (ecuación 2).

$$\Delta G = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lg}) \quad (2)$$

En donde  $\Delta G$  es el cambio de la energía de Gibbs para dicho cambio.

Combinando la ecuación de Young con la de Dupré se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \gamma_{lg} (\cos \theta - 1) \quad (3)$$

De la cual se deduce que al unirse una partícula mineral a una burbuja de gas, para cualquier valor finito de ángulo de contacto, existe una disminución de la energía libre de Gibbs. Esto significa que dicha unión se realiza de manera espontánea en el sistema, provocando mayor estabilidad en el mismo.

Es importante aclarar que en la ecuación de Dupré no aparece la energía que consume la deformación de las burbujas, considerándola despreciable debido a su bajo valor. La ecuación de Young es válida para un sistema ideal en equilibrio donde los efectos gravitacionales también son despreciables.

Durante el desplazamiento del agua de la superficie mineral por las burbujas de gas ocurre una separación de carga entre la fase acuosa y el sólido, por lo que el mineral adquiere una carga. La movilidad de la carga en la fase sólida es frecuentemente limitada por los átomos de los cristales superficiales, mientras que la carga en la fase acuosa es móvil y se distribuye en una región adjunta a la superficie del mineral.

Gran parte de la teoría de colección está basada sobre el trabajo experimental empleando el método de la "burbuja cautiva" [4,5], sin embargo para valores de

ángulos de contacto menores a  $10^\circ$  este método es insensitivo. En este procedimiento una superficie mineral limpia es inmersa en una solución acuosa del reactivo a ser probado y una burbuja es acercada al mineral. En ausencia de contacto entre el aire y el mineral el ángulo de contacto es cero (figura 2), y el trabajo hecho por el sistema (W) es cero, de acuerdo a la ecuación 4.

$$W = \Gamma_{wa} (1 - \cos\theta) \quad (4)$$

Donde  $\Gamma_{wa}$  es la energía libre en la interfase aire/líquido y  $\theta$  es el ángulo de contacto entre la superficie mineral y la burbuja de aire medida a través de la fase acuosa.

En esta ecuación, como Wark [6] ha mostrado, el trabajo realizado es una medida de la tenacidad de adhesión, o en otras palabras, éste es el criterio de la flotabilidad del mineral. Obviamente con  $\theta = 0^\circ$  el trabajo (W) es cero y bajo estas condiciones el mineral no es flotable. Para un valor finito de  $\theta$  el trabajo es hecho por el sistema y el mineral es flotable. La figura 3 muestra el ángulo de contacto entre una burbuja de aire y la superficie pulida de galena en una solución de etil xantato de potasio.

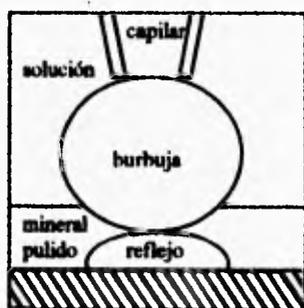


Figura 2: Angulo de contacto igual a cero, superficie de esfalerita en solución de etilxantato de potasio

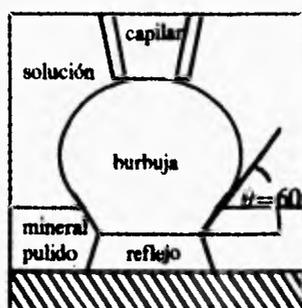


Figura 3: Angulo de contacto igual a  $60^\circ$ , superficie de galena en solución de etilxantato de potasio

### **II.3. Flotación de sulfuros.**

La flotación de sulfuros es el tipo de flotación mineral de mayor importancia económica, por lo que ha recibido gran atención por los investigadores del ramo. Actualmente son dos los mecanismos que han sido aceptados como los responsables de la adsorción del colector sobre los sulfuros minerales. Uno de estos mecanismos es químico y consiste en la quimiadsorción del xantato metálico en la superficie del mineral. El otro mecanismo es electroquímico, el cual consiste en la formación de una doble capa eléctrica y da lugar a un producto oxidado, dixantógeno para el caso del xantato, donde las especies hidrofóbicas se forman y adsorben en la superficie del mineral. Este mecanismo se aplica a la pirita, arsenopirita y pirrotita. Existen otros minerales que presentan ambos mecanismos, un ejemplo es la calcopirita [1].

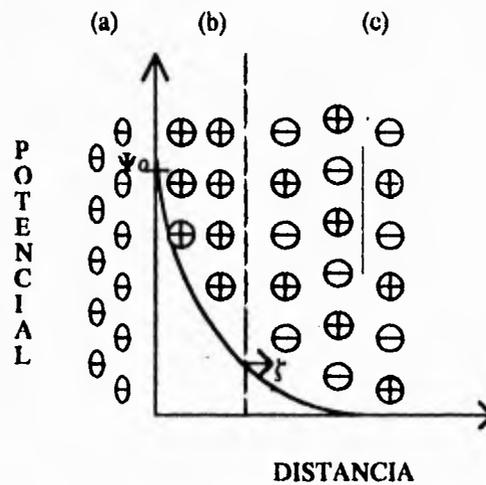
#### **II.3.1. Quimiadsorción.**

La quimiadsorción se refiere a las interacciones químicas específicas entre las especies superficiales y los reactivos de flotación. Estas interacciones incluyen reacciones con la fase acuosa, las cuales dan lugar a cambios de las especies y compuestos superficiales. Un mecanismo de generación de carga común en sistemas de sulfuros divalentes, óxidos, silicatos y sales semisolubles es la formación con una posterior disociación, de grupos ácidos superficiales. Este método es aplicable a la galena, calcita y esfalerita [1].

#### **II.3.2. Doble capa eléctrica.**

El estado eléctrico de una superficie depende de la distribución espacial de cargas libres (electrones o iones) en su vecindad. Esta distribución se idealiza generalmente como una doble capa electroquímica. Dobles capas similares pueden

también existir alrededor de micelas de coloides asociados o alrededor de moléculas de polielectrolitos. Los conceptos recientes de dobles capas eléctricas se basan en un modelo físico donde la primera capa es imaginada como una carga fija, o carga de superficie, pegada a la partícula o superficie sólida; mientras que la segunda capa está distribuida difusamente en el líquido en contacto con la partícula. Esta capa contiene un exceso de iones de carga opuesta a la carga fija y generalmente un déficit de iones iguales del mismo signo que la carga fija. De acuerdo con la teoría y modelo de Stern de la doble capa electroquímica, se dice que los iones de carga contraria en contacto inmediato con la superficie se localizan en la capa de Stern y forman con la carga fija un capacitor molecular. Los iones alejados de la superficie forman la capa difusa o capa de Gouy. La figura 4 muestra la representación esquemática de la doble capa eléctrica según el modelo de Stern y de la caída de potencial a través de la doble capa. Una vez que la superficie del mineral ha adquirido una carga y un potencial determinado, éstos son compensados por una distribución de carga igual en la fase acuosa. Si una especie iónica es adsorbida en la interfase, se deben de adsorber iones opuestos para mantener la electroneutralidad. Los iones opuestos son iones que no tienen especial afinidad por la superficie y que son adsorbidos por atracción coulombica o electrostática. Los iones determinantes del potencial son aquellos que establecen la carga superficial del mineral. Estos iones pueden ser los que constituyen el mineral, iones hidronio e hidroxil, iones colectores que forman sales insolubles con los iones de la superficie mineral, y iones que forman iones complejos con las especies iónicas en la superficie del mineral. La diferencia de potencial entre la superficie del mineral y la solución es conocida como el potencial total de la doble capa,  $\Psi_0$ . El potencial zeta,  $\zeta$ , puede ser definido como la diferencia de potencial del plano de corte entre la capa fija de líquido adherida a la partícula mineral y el líquido que constituye la solución electrolítica.



$\ominus$ : iones determinantes del potencial,  $\oplus$ : iones opuestos hidratados,  $\ominus$ : iones opuestos negativos,  $\zeta$ : potencial zeta y  $\Psi_0$ : potencial superficial

Figura 4: Representación esquemática de la doble capa eléctrica y de la caída de potencial a través de la doble capa, (a) carga superficial, (b) plano de Stern y (c) capa difusa.

#### II.4. Potencial electrocinético o potencial zeta, $\zeta$ .

Una consecuencia general del encuentro de dos fases en un límite es la formación de una doble capa eléctrica. Este término se usa para describir el arreglo de cargas y dipolos orientados que constituyen la región interfacial. Cuando una de las dos fases (líquido/sólido, líquido/gas o líquido/líquido) se mueve con respecto a la otra se manifiesta en el sistema un fenómeno electrocinético. La palabra electrocinética, por lo tanto, implica el efecto combinado de fenómenos de movimiento y eléctricos. Los fenómenos electrocinéticos se pueden presentar por la migración de partículas (ya sean sólidos, gotas o burbujas) con respecto a la fase continua que las rodea y en este caso el efecto electrocinético resultante se conoce como electroforesis, por otro lado, la solución también puede moverse con relación a paredes estacionarias, en cuyo caso los fenómenos que se presentan son la electro-ósmosis o el potencial de flujo.

Las mediciones electrocinéticas dan una cantidad conocida como potencial zeta,  $\zeta$ . Este parámetro es un potencial determinado experimentalmente y medido en la doble capa eléctrica que existe en el límite entre dos fases.

El potencial zeta, responsable de los fenómenos electrocinéticos, es la caída de potencial a través de la parte móvil de la doble capa, es positivo si el potencial aumenta de la fase líquida hacia la interfase y negativo en caso inverso. Cuando se calcula el potencial zeta en fenómenos electrocinéticos con frecuencia se supone que el líquido adherido a la pared sólida y el líquido móvil están separados por un plano de cizallamiento.

#### **II.4.1. Importancia práctica del potencial zeta.**

El potencial electrocinético o potencial zeta controla la naturaleza y magnitud de los procesos de adsorción de especies iónicas. Muchos de los efectos electrocinéticos son minimizados (o maximizados en ciertos casos) cuando el potencial zeta es cero. El potencial zeta se modifica mediante la adsorción de especies iónicas en la interfase. Controlando los procesos de adsorción se puede variar el potencial zeta, ya sea cambiando la actividad de los iones determinantes del potencial, o identificando las condiciones en las que cada ion puede adsorberse específicamente en la interfase.

#### **II.4.2. Medición del potencial electrocinético.**

Las técnicas más usadas para la medición del potencial zeta consisten en fijar el potencial de flujo y mediante la medición de la movilidad electroforética.

**II.4.2.1. Método del potencial de flujo:** consiste en pasar un flujo de solución a través de un tapón poroso de partículas (relativamente grueso) montado entre dos electrodos. El potencial zeta se calcula usando una expresión de Helmholtz-Smoluchowsky y determinando la caída de presión del tapón poroso y la diferencia de potencial entre los electrodos.

**II.4.2.2. Método electroforético:** La electroforesis es el más importante de los fenómenos electrocinéticos. La electroforesis microscópica consiste en la observación de partículas en movimiento en una celda cilíndrica o rectangular bajo el microscopio. Este experimento electrocinético consiste en aplicar un gradiente de potencial en una solución que contiene partículas cargadas y en determinar su velocidad de movimiento. La velocidad electroforética por unidad de campo eléctrico está dada por la expresión de Wiersema-Loeb-Overbeek, ecuación compleja debido a que considera el radio de la partícula,  $a$ , y el inverso del espesor de la capa difusa de iones contrarios,  $\kappa$ . Esta ecuación, una vez despejado el potencial zeta queda del siguiente modo:

$$\zeta = 1 / f(\kappa, a) (4 u \pi \eta) / (E \epsilon) \quad (5)$$

en donde:

- $u$  = Movilidad electroforética
- $E$  = Diferencia de potencial
- $\kappa$  = Inverso del espesor de la doble capa
- $a$  = Radio de partícula
- $\epsilon$  = Permitividad en la doble capa
- $\zeta$  = Potencial electrocinético
- $\eta$  = Viscosidad en la doble capa

Otra ecuación más práctica, aunque también más inexacta, es la ecuación de Smoluchowski que, una vez despejado el potencial electrocinético, puede expresarse así:

$$\zeta = (4 \pi \eta u) / (D E) \quad (6)$$

en donde  $D$  es la constante dieléctrica

Esta ecuación es aplicable a aquellas suspensiones donde el valor de la conductancia sea tan pequeño que no influya el campo externo y que además la

partícula se encuentre aislada en el líquido, es decir que la interacción entre partículas sea prácticamente nula.

El potencial zeta tiene una magnitud menor que el potencial superficial. Del mismo modo en que es importante conocer el punto donde la carga superficial se convierte en cero, o punto de carga cero (PCC), también lo es el punto al cual el potencial zeta es igual a cero. Este punto es conocido como el punto isoeléctrico, PI. Es importante aclarar que en muchas situaciones el PI y el PCC coinciden o tienen valores muy cercanos. La importancia de conocer el valor del PZ y PI se puede ejemplificar durante la selección del tipo de colector, esto es que, cuando el potencial zeta es positivo y para valores de pH menores al PI se puede usar un colector aniónico y se puede utilizar un colector catiónico cuando el potencial zeta es negativo.

## **II.5. Colectores.**

Los colectores son moléculas o iones orgánicos que se adsorben selectivamente en las superficies de los minerales para darles a éstas el carácter hidrofóbico. Los colectores son los reactivos de flotación más críticos debido a que éstos permiten que el mineral sea sostenido por la interfase aire-líquido y así formar, en la presencia de espuma, una espuma mineralizada.

### **II.5.1. Clasificación de los colectores de flotación.**

Los agentes colectores pueden ser agrupados dentro de tres clases de acuerdo a su estructura. Estas son:

**II.5.1.1. Colectores aniónicos.** Son los colectores en los cuales el anión porta el hidrocarburo hidrofóbico y los grupos reactivos. Han sido propuestos una amplia cantidad de colectores de este tipo para su uso en flotación, pero por razones

económicas relativamente pocos están en uso comercial, dentro de los colectores aniónicos se encuentran:

- **Colectores carboxílicos:** Su fórmula general es  $\text{RCOOH}$ , donde R puede ser un grupo alquil saturado o insaturado, o un grupo cíclico. Como ejemplos se encuentran el ácido oleico y su correspondiente sal metálica alcalina.
- **Ditiocarbonatos o Xantatos:** Se definen con la fórmula  $\text{ROCSSH}$ , en donde R es un grupo alquil o un grupo aril enlazado a través de un grupo alquil. Estos compuestos, usados en forma de sales metálicas alcalinas, son con los ditioposfos los colectores con azufre más comúnmente empleados. Los xantatos más usados son el etil, isopropil, butil y amilxantatos.
- **Ditioposfos o Acrofloats:** Son de la forma  $(\text{RO})_2\text{PSSH}$ , en donde R es un grupo alquil o aril, son usados ya sea como ácidos o como sales metálicas alcalinas.
- **Ditiocarbamatos.** Su fórmula general es  $\text{R}_2\text{NCSSM}$ , en donde R es un grupo alquil o aril y M es un metal alcalino. Los ditiocarbamatos son reportados como colectores de sulfuros más potentes que los xantatos, pero son usados únicamente para pruebas de laboratorio debido a su alto precio.
- **Fluorocarbonos:** Su fórmula general es  $\text{R}_2\text{FCF}_2\text{S}$ , en donde R es un grupo alquil o aril. Los fluorocarbonos son colectores aniónicos para los sulfuros coqueados para su uso como colector de flotación en el tratamiento de aguas residuales.
- **Carboxilatos:** Su fórmula general es  $\text{R}_2\text{C}(\text{COO})_2$ , en donde R es un grupo alquil o aril. Los carboxilatos son colectores aniónicos para los sulfuros coqueados para su uso como colector de flotación en el tratamiento de aguas residuales.
- **Carboxilatos:** Su fórmula general es  $\text{R}_2\text{C}(\text{COO})_2$ , en donde R es un grupo alquil o aril. Los carboxilatos son colectores aniónicos para los sulfuros coqueados para su uso como colector de flotación en el tratamiento de aguas residuales.

W. J. ... Colectores aniónicos...

... para el tratamiento de aguas residuales.

- Aminas: Son de la forma  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$  y  $R_4NX$ , donde R es un grupo alquil y X es un haluro. Las aminas primarias, secundarias, terciarias y las sales cuaternarias de amonio han sido usadas en la flotación de minerales no metálicos.
- Sales de sulfonio ( $R_3SX$ ) y de fosfonio ( $R_4PX$ ): Estos compuestos han sido también reportados como colectores catiónicos.

**II.5.1.3. Aceites colectores:** Un pequeño grupo de compuestos funcionan mediante la solubilidad de sus constituyentes en la porción no polar de una capa establecida de colector sobre la superficie del mineral. Los aceites hidrocarbonados son usados para implementar la flotación sobre minerales con capa jabonosa. El aceite se deposita sobre el mineral cubierto de colector, reforzando mecánicamente la cubierta hidrofóbica y permitiendo la formación de un ángulo de contacto más grande, incrementando la tenacidad de adhesión.

Los sulfuros orgánicos del monoxantógeno y algunos tipos de dixantógeno aparentan tener funcionamiento como colectores aceitosos. En la flotación de varias minas de sulfuros metálicos, los iones metálicos en solución oxidan los xantatos a dixantógenos y esto tiende a formar una segunda capa en la superficie del mineral.

## **II.6. Arsenopirita**

### **II.6.1. Características.**

La arsenopirita es un mineral que tiene la composición  $FeAsS$  y cristaliza en el sistema monoclinico. Los cristales tienen simetría pseudoortorrómbica a causa del maclaje. Su dureza en la escala de Mohs es de 5.5 a 6.0, y su densidad relativa es de 6.0, su lustre es metálico y su color es blanco plateado. La arsenopirita es el mineral de arsénico más ampliamente difundido. Se encuentra en vetas que contienen oro, en minerales de estaño o tungsteno, o en minerales con níquel, cobalto o plata.

## **II.6.2. Importancia del estudio de la arsenopirita.**

### **II.6.2.1. Importancia económica.**

La arsenopirita es un constituyente relativamente minoritario de las minas complejas de minerales sulfurados. Como la pirita, es usualmente un mineral indeseable que debe ser excluido de los concentrados de flotación de los sulfuros metálicos más valiosos. Sin embargo, oro y plata están en ocasiones asociados con la arsenopirita, y en estos casos es con frecuencia deseable obtener un concentrado de arsenopirita por flotación. Así, en algunas circunstancias la flotabilidad de la arsenopirita debe ser anulada, mientras que en otras debe ser realizada aún con respecto a la pirita.

En los casos en que la arsenopirita se encuentra asociada con oro, éste puede aparecer como discretos granos entre los cristales de arsenopirita y puede ser recuperado por cianuración directa [7]. El oro puede también aparecer en solución sólida o como minúsculas inclusiones en arsenopirita [8] y puede requerir procedimientos complejos para ser recuperado [9]. El tratamiento más exitoso en minas de este tipo ha sido logrado por flotación de arsenopirita, donde el mineral ya concentrado, es posteriormente homeado y luego cianurado [10].

Cuando la arsenopirita presente en la mina no está asociada con oro es vista como impureza problema [11]. Actualmente la compañías fundidoras prefieren recibir concentrados esencialmente libres de arsénico. La presencia de arsenopirita en el concentrado de sulfuros puede provocar serios peligros a la salud, siendo éstos no sólo los efectuados por la contaminación por gases con arsénico provenientes de la fundición. La presencia de arsenopirita en tales concentrados puede provocar la formación de diversos productos arsenicales y ha habido casos en que se ha producido arsina durante la precipitación de oro en circuitos de cianuración [12] o en operaciones de procesamiento hidrometalúrgico y refinación [13].

### **II.6.2.2. Intoxicación por arsénico y productos arsenicales.**

En dosis mayores a 0.10 ppm los productos arsenicales son en extremo venenosos y se han usado como herbicidas, insecticidas, raticidas y hasta con fines criminales.

Los efectos biológicos de los compuestos arsenicales varían por diferencias en su estructura química, solubilidad, dosis, rapidez de exposición y vía de administración. En general, son venenos protoplásmicos que bloquean la respiración celular e hística. También paralizan el músculo liso y alteran la continuidad del endotelio capilar, causando hemorragias pequeñas y bloqueando además la división celular.

El hidruro de arsénico o arsina ( $AsH_3$ ) es una forma gaseosa altamente tóxica. Su inhalación aún en cantidades pequeñas es la forma más frecuente de envenenamiento industrial por arsénico. El envenenamiento agudo suele caracterizarse por choque profundo debido a dilatación de los vasos sanguíneos periféricos y reducción extrema del riego. Estos compuestos también afectan el sistema nervioso central, paralizando el control central del sistema cardiovascular.

Los síntomas en envenenamientos agudos son dolor abdominal, vómitos intensos por lo general poco después de la ingestión, sensación de desvanecimiento, cefalea, debilidad general extrema y diarrea. Quienes sobreviven más tiempo pueden presentar exfoliación de la piel y dolor en las extremidades. Las lesiones por envenenamiento crónico son mucho menos notorias y afectan el tubo digestivo, el sistema nervioso y la piel. Según la dosis, las lesiones pueden parecerse a las del envenenamiento agudo, aunque con síntomas y daños menos graves.

Se ha identificado al arsénico como carcinógeno. Con exposición muy prolongada a dosis pequeñas puede causar cáncer de piel o de órganos internos. Empieza provocando crecimiento excesivo focal de las células dérmicas en muchos sitios del cuerpo, particularmente en las palmas de las manos y las plantas de los pies, después de muchos años de crecimiento algunas de esas lesiones se convierten en

cáncer. Los sitios epiteliales más frecuentes son los órganos urogenitales, boca, esófago y vías respiratorias. El cáncer en los órganos internos suele afectar también a los órganos endócrinos.

Por los factores económicos y de salud anteriormente mencionados, es obvio entonces, el interés de lograr un entendimiento de los factores que dominan la respuesta de la arsenopirita ante la flotación, de modo que su flotación o depresión pueda ser controlada.

### II.6.3. Localización de la arsenopirita en México.

La arsenopirita en México es un mineral común, su tamaño varía desde pequeños granos hasta cristales de 6 cm. de largo, se encuentra asociada de manera general con cuarzo, otros sulfuros minerales y oro. La tabla 1 señala los Estados de la República Mexicana, el nombre de las minas en los cuales se encuentra arsenopirita, se indica también la forma en que está distribuida, si hay presente pirita y el tipo de distribución de ésta.

Estado y nombre de la mina	Tipo de distribución de arsenopirita	Tipo de distribución de pirita
Baja California Sur • El triunfo • San Antonio	amplia amplia	amplia amplia
Chihuahua • Francisco Portillo • San Antonio el Grande • Hidalgo del Parral • San Pedro Corralitos • Santa Bárbara • Naica	moderada moderada amplia moderada amplia moderada	amplia amplia amplia amplia amplia amplia
Durango • Canelas • Mapimí • Cerro de Sacrificio	moderada limitada moderada	--- moderada ---
Guanajuato • Guanajuato	moderada	moderada
Guerrero • Campo Morado • Taxco de Alarcón	limitada moderada	moderada amplia
Hidalgo • Zacualtipán • Zimapán	limitada amplia	--- amplia
México • Culcapán • Rancho los Ocotes • Zacualpán	moderada moderada moderada	--- --- amplia

Estado y nombre de la mina	Tipo de distribución de arsenopirita	Tipo de distribución de pirita
<b>Michoacán</b> • Mineral de Angangueo • Chapatuato • Inguarán	moderada limitada amplia	amplia --- amplia
<b>Morelos</b> • Jalostoc	moderada	---
<b>Nayarit</b> • Compostela	limitada	---
<b>Puebla</b> • Temextla	moderada	---
<b>Querétaro</b> • Congregación de San Juan Tetla • El Doctor	limitada limitada	--- moderada
<b>San Luis Potosí</b> • Catorce • Guadalcázar	moderada limitada	amplia moderada
<b>Sinaloa</b> • Cosalá	moderada	amplia
<b>Sonora</b> • La Barranta • Rayón • San Javier	moderada limitada moderada	moderada --- ---
<b>Zacatecas</b> • Bonanza • Concepción del Oro • Noche Buena • Noria de los Angeles • Sombrerete • Zacatecas	moderada moderada moderada limitada moderada moderada	moderada amplia amplia amplia moderada amplia

--- Ausencia de pirita en la mina.

Tabla 1: Localización y tipo de distribución de la arsenopirita en México.

## CAPITULO III. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

### III.1. Flotación de la arsenopirita.

#### III.1.1. Interacción de la arsenopirita con los xantatos en el proceso de flotación.

Las características de flotación de la arsenopirita han recibido a la fecha sólo atención limitada. La susceptibilidad de la arsenopirita a la oxidación y el posible uso de tal método para controlar la respuesta de flotación de este mineral han sido reconocidos por varios investigadores, [14-17], pero no investigaron el mecanismo responsable para la depresión y los factores críticos que controlan el grado de oxidación requerido.

El producto de la reacción del xantato con la arsenopirita se reporta en las investigaciones de Milson [18] y en los estudios de Li y Zhang [19] como un dixantógeno. Estos estudios muestran que la reacción de oxidación para el xantato isopropílico (X) y la de reducción para el oxígeno en la superficie de la arsenopirita están dadas por:



Sumando la reacción (1) a (2)



Los valores de energía estándar de equilibrio para las reacciones (1) y (2) son los reportados por Milson [18] y Li y Zhang [19] respectivamente. El cambio de energía libre de reacción de la ecuación (3) puede ser calculado como:

$$\Delta G^\circ = -2F(1.133) = -2(96485)(1.133) = -218.7 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

donde  $[X^-]$  es la concentración de xantato en mol/L,  $PO_2$  es la presión parcial de oxígeno en la atmósfera y  $[H^+]$  es la concentración de iones hidrógeno en moles/L. A  $25^\circ C$ , una presión parcial de 0.21 atm para el oxígeno e introduciendo el concepto de pH, la ecuación (4) queda del modo siguiente:

$$\Delta G_{25^\circ C} = -51792 - 2726.5 \log (X^-) + 2726.5 \text{ pH} \quad (5)$$

La ecuación (5) indica que la formación del dixantógeno, y en consecuencia la flotabilidad de la arsenopirita, es más favorable con bajos valores de pH y altas concentraciones de xantato.

La actividad oxígeno-reductora relativa de la arsenopirita respecto a otros varios minerales ha sido reportada por Rand [22], quien concluyó que la arsenopirita requiere una concentración mayor de oxígeno que la piritita para la flotación con colectores de tipo xantato debido a su baja actividad oxígeno-reductora.

Estudios electroquímicos recientes [23] de la arsenopirita han revelado que a potenciales que podrían producirse por la presencia de agentes oxidantes comunes y bajo condiciones de alcalinidad, se forma una capa superficial de hidróxido férrico. A valores de pH menores a 7 no se forman estas capas de hidróxido y la flotación de la arsenopirita con colectores de tipo xantato es favorable.

### **III.2. Estudios de la oxidación superficial de la arsenopirita.**

En algunas circunstancias la flotabilidad de la piritita y arsenopirita debe ser suprimida cuando son considerados minerales indeseables con respecto a sulfuros más valiosos, mientras que en otros yacimientos, el oro y la plata están asociados a ellos, por lo que su flotabilidad debe ser realizada. Dentro de este último caso es común que se encuentre presente piritita como mineral indeseable, por lo que se deberá intentar flotar la arsenopirita de manera selectiva.

Con objeto de obtener control de la hidrofobicidad y aumentar la flotabilidad de las partículas de arsenopirita, ya sea en la presencia o ausencia de colectores, es altamente deseable conocer la composición química de la superficie del mineral bajo condiciones de flotación. Son varios los investigadores que han intentado elucidar por distintas técnicas analíticas las reacciones que se efectúan en la superficie de la arsenopirita durante su oxidación, a continuación se citan y explican los tres estudios de mayor importancia realizados sobre este tema.

### **III.2.1. Oxidación superficial de la arsenopirita en medio ácido y alcalino utilizando la técnica de voltamperometría cíclica: Estudios de Poling y Beattie [24,25].**

a) Medio básico: Sus resultados indican que la oxidación de la arsenopirita en solución alcalina provoca la formación de una capa superficial de hidróxido férrico que incorpora arsenato y parte de sulfato, mientras que la mayor parte de éste se difunde a la solución. Las conclusiones hechas con los elementos electroquímicos proponen que el arsenato y algunos sulfatos se incorporan dentro de una capa superficial de hidróxido de hierro. La reacción propuesta para valores de pH de 7.3 a 11.95 es la siguiente:



b) Medio ácido: Encontraron que en solución ácida se forman las especies solubles de hierro y que la superficie se cubre con azufre elemental. También concluyen lo siguiente:

- Los potenciales de oxidación requeridos para oxidar a la arsenopirita son alcanzados en presencia de agentes oxidantes comunes.
- Los productos de hidróxido de hierro de la reacción de oxidación previenen de la oxidación de xantato a dixantógeno en el mineral. La flotación máxima de

arsenopirita puede, entonces, ser esperada a valores ácidos de pH, donde estos productos no se forman.

Se sabe que una impureza frecuente de la arsenopirita es el cobalto, que se asocia en la forma  $\text{CoAsS}$  y se denomina cobaltita. Un estudio por espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS) de la oxidación de cobaltita en medio básico indicó que el arsénico se oxida más rápidamente que el cobalto, de lo anterior se puede inferir que las capas más externas de la arsenopirita en presencia de aire consisten predominantemente de arsénico oxidado más que de hidróxido de cobalto. En soluciones alcalinas una proporción importante del arsénico oxidado puede ser removido de la superficie de la cobaltita, de modo que bajo estas condiciones el hidróxido de cobalto puede ser la especie predominante en la superficie. El azufre sin embargo, no se involucra en las reacciones de oxidación iniciales de la cobaltita, sino que permanece y es cubierto por el arsénico oxidado y el hidróxido de cobalto. Este comportamiento es similar para numerosos sulfuros, pero no para la pirita, en la cual la formación de sulfato es evidente después de que la superficie es expuesta al aire.

- Pruebas de oxidación comparativa de arsenopirita y pirita mostraron que en esta última la oxidación ocurre a potenciales que son más anódicos que los requeridos para la oxidación de la arsenopirita. Esto da una base para que exista oxidación preferencial para la separación de mezclas de estos dos minerales.
- - El incrementar la temperatura no aumenta la depresión de arsenopirita por oxidación, a menos que se empleen temperaturas substancialmente mayores a los  $45^{\circ}\text{C}$ .

### **III.2.2. Oxidación superficial de la arsenopirita en medio alcalino utilizando la técnica de voltamperometría cíclica: Estudio de Victor Sánchez y Brent Hiskey [26].**

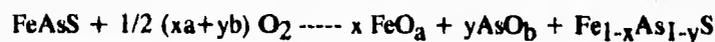
Señala que la oxidación de la arsenopirita procede por un mecanismo de dos etapas. La etapa inicial resulta en la formación de una capa superficial de  $\text{FeOOH}$ ,

$\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , el segundo paso involucra la oxidación del  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  a  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Entonces la reacción de oxidación global propuesta por estos investigadores para valores de pH comprendidos entre 8.1 y 12.0 es la siguiente:



**III.2.3. Composición de la superficie de la arsenopirita expuesta a medios oxidantes: Estudios de Alan N. Buckley [27].**

Estos estudios muestran que la oxidación inicial de superficies fracturadas de arsenopirita en aire es rápida, con el arsénico oxidándose más rápido que el hierro para formar óxidos de arsénico (III) y hierro (III), así como subóxidos de arsénico. El azufre no se encuentra involucrado directamente en la reacción inicial. La segunda fase de la oxidación es más lenta que la inicial y se producen especies arsénico(V)-oxígeno. Los productos de oxidación del azufre no se forman aún después de la exposición al aire por varios días. La reacción propuesta para la oxidación inicial de la arsenopirita por aire es la siguiente:



con  $y > x$ . Las capas atómicas más externas de la red cristalina del mineral pueden volverse por la oxidación con aire ricas en azufre y deficientes en hierro y arsénico, y las especies hierro y arsénico-oxígeno pueden permanecer en las interfases sólido/gas o sólido/solución a menos que sean solubles en el seno de la solución saturada de oxígeno. Si dichas especies fueran solubles, la superficie resultante rica en azufre sería hidrofóbica. Por otro lado, si se produjera sulfato, no se formaría una superficie hidrofóbica en ausencia de colectores y no se daría origen a una superficie rica en

azufre. Así mismo, no se descarta la posibilidad de que las especies con oxígeno puedan formar complejos solubles a alto pH.

a) Medio básico: En soluciones alcalinas saturadas de aire se forman productos similares de oxidación a los arriba señalados, aunque la reacción es más rápida. El hierro oxidado y parte del arsénico oxidado son retenidos en la superficie y gran parte de este arsénico se encuentra en estado de oxidación III.

b) Medio ácido: Después de la inmersión en soluciones ácidas saturadas de aire, el hierro oxidado y arsénico son removidos de la superficie, en la cual aumenta el enriquecimiento de azufre. Este azufre no se encuentra presente como azufre elemental en su configuración S<sub>8</sub> estable, pero es una forma similar a aquella que se encuentra en sulfuros con lazos deficientes de metal.

Buckley intentó explicar que el sulfato observado por Poling y Beattie como producto de oxidación de la arsenopirita se debió a que probablemente las superficies estudiadas estaban ya extensivamente oxidadas, así como que las impurezas de la muestra de mineral que estudiaron dichos investigadores provocaron una mayor rapidez de oxidación que la normal para superficies fracturadas de material relativamente puro.

### **III.3. Factores que afectan la flotación y depresión de la arsenopirita.**

Estudios realizados por Beattie y Poling [14] analizaron los efectos provocados en la flotación de arsenopirita por cambio de pH, cambio de temperatura y por acondicionamiento de la arsenopirita en presencia de diversos oxidantes. Realizaron también experimentos con el objeto de lograr la flotación selectiva de arsenopirita en una mezcla piritita-arsenopirita. Los resultados aportados por dichas investigaciones fueron:

### III.3.1. Efecto de la temperatura.

- En general, a temperaturas entre 7 y 40°C la recuperación aumenta ligeramente, siendo 24°C la temperatura para la recuperación promedio. La recuperación disminuye a temperaturas inferiores a dicho intervalo.
- A temperaturas superiores a 40°C disminuye la recuperación de mineral. Los rendimientos de flotación a 60°C son similares a los obtenidos en el intervalo de 10 a 20°C.

La figura 5 muestra la influencia de la temperatura en la flotabilidad de la arsenopirita [25]:

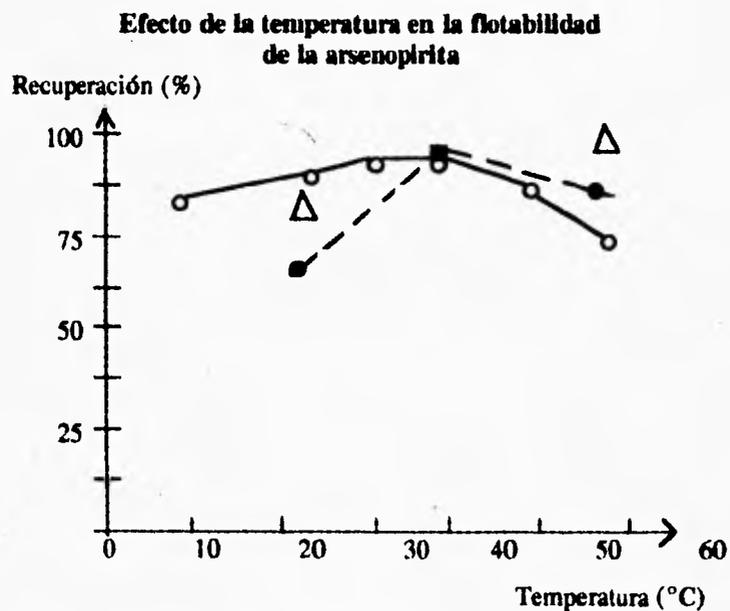


Figura 5: Efecto de la temperatura en la flotación. Condiciones: círculos blancos, pH 8 con aereación; círculos negros, pH 9 con aereación; triángulos, pH 8 sin aereación.

### **III.3.2. Efecto del pH.**

- El ajuste de pH fue realizado con NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A valores de pH superiores a 7 disminuye la recuperación de arsenopirita debido a la formación de hidróxido férrico en la superficie de los granos del mineral.
- La depresión máxima de arsenopirita se obtuvo a aproximadamente pH 12.

### **III.3.3. Acondicionamiento con oxidantes.**

- La arsenopirita fue oxidada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y con NaClO realizando pruebas de flotación con concentraciones en solución desde 6x10<sup>-3</sup> hasta 1x10<sup>-2</sup> M del primer oxidante, y desde 2.6x10<sup>-4</sup> hasta 5.2x10<sup>-3</sup> M del segundo, se utilizaron xantatos como colectores. Al término del tiempo de acondicionamiento se observó un decremento en la flotabilidad de la arsenopirita oxidada, apreciándose que para un mismo efecto de depresión se requería menor concentración de hipoclorito de sodio que de peróxido de hidrógeno.
- A tiempos más largos de acondicionamiento con oxidantes se obtienen porcentajes de recuperación más bajos en las flotaciones.

### **III.3.4. Pruebas de flotación selectiva en una mezcla pirita-arsenopirita.**

- La flotación de arsenopirita y pirita en ausencia de oxidación es alta.
- La adición y acondicionamiento de peróxidos a la mezcla provoca la depresión de ambos, siendo mayor el decremento de flotabilidad de la pirita.
- La adición de sulfato de cobre a la mezcla de los minerales aparentemente disminuye las diferencias de susceptibilidad de oxidación, lo cual entorpece la oxidación selectiva, y por tanto impide la flotación selectiva de arsenopirita.
- Sin adición de sulfato de cobre y con utilización de permanganato de potasio como oxidante, la pirita presenta mayor flotación que la arsenopirita.

## **CAPITULO IV. TECNICA EXPERIMENTAL.**

Por la técnica de polarografía se intentó proponer las reacciones que se efectúan en la superficie de la arsenopirita tras su oxidación con hipoclorito de sodio y permanganato de potasio, por potenciometría se estudió la cinética y con pruebas cualitativas de identificación de iones se reconocieron los productos formados.

Después, por la técnica de electroforesis se midió el potencial zeta en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 11 para dar seguimiento a las alteraciones superficiales de la arsenopirita por efecto de su oxidación y por la adsorción de reactivos colectores.

Para terminar, se estudió la flotabilidad de la arsenopirita por el efecto de la concentración y longitud de la cadena hidrocarbonada del colector, del pH, así como por la oxidación del mineral con hipoclorito y permanganato mediante la realización de experimentos de flotación a nivel laboratorio con una celda Hallimond.

### **IV.1. Estudio de la acción de los oxidantes hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) y permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) sobre la superficie de la arsenopirita.**

Los resultados de flotación de un mineral, como se señaló con anterioridad, dependen de los procesos de adsorción entre el colector y los compuestos de la superficie del mineral. La reacción del mineral con oxidantes fuertes, tales como hipoclorito y permanganato durante periodos adecuados de tiempo, alteran las especies presentes en la superficie de los minerales sulfurosos que cambian, en algunos casos, notablemente las características naturales de flotación del mineral.

Se realizaron estudios polarográficos con el objeto de elucidar la naturaleza de las reacciones de óxido-reducción de la superficie de la arsenopirita con los oxidantes hipoclorito y permanganato.

#### **IV.1.1. Estudio de las reacciones de oxidación**

Se empleó la polarografía clásica como herramienta para el estudio de las relaciones entre la corriente-voltaje entre un electrodo de trabajo fácilmente polarizable y un electrodo de referencia suficientemente grande como para mantenerse sin polarizar durante el experimento. Las curvas de intensidad de corriente-voltaje resultantes se denominan polarogramas.

Para el presente estudio se empleó un electrodo de gota de mercurio, como electrodo polarizable, y un electrodo de calomel como electrodo de referencia. La corriente como función del potencial aplicado es registrada por el polarógrafo y se obtiene el polarograma con forma escalonada para la gráfica intensidad vs. potencial aplicado.

##### **IV.1.1.1. Procedimiento experimental.**

Para eliminar los efectos de la atracción electrostática entre los iones del analito y el electrodo se vertieron 50 ml. de  $\text{NaNO}_3$  0.1 M como electrolito soporte en una celda polarográfica. Con el objeto de eliminar el oxígeno, cuyas ondas polarográficas generalmente interfieren en la determinación de otras especies, se burbujó nitrógeno durante 10 minutos. Posteriormente se agregó el oxidante y el mineral previamente molido en un molino de bolas a menos de  $80 \mu\text{m}$ , y se trazaron los polarogramas. Al término de lo anterior se realizaron pruebas cualitativas con  $\text{Ba}^{2+}$ , tiocianato y 1,10-fenantrolina monohidratada para la identificación de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  respectivamente

#### **IV.2. Cinética de la reacción.**

Se siguió la cinética de la reacción por potenciometría al electrodo de platino

utilizando un electrodo de calomel como electrodo de referencia y se evaluó el cambio de potencial entre los electrodos a partir del momento en que se agregó el mineral molido. Con objeto de obtener información referente a la composición de la solución se realizaron pruebas cualitativas de identificación de iones.

#### **IV.2.1. Procedimiento experimental.**

Se prepararon dos soluciones  $1E-4M$ , una de hipoclorito y otra de permanganato. Cada una de las soluciones fue colocada dentro de un vaso de precipitados en agitación, a ambas se les midió el pH y el potencial inicial. Posteriormente se agregó el mineral y se hicieron lecturas periódicas de la variación de pH y potencial respecto al tiempo. Posteriormente se repitieron ambas pruebas pero bajo condiciones de pH constante para registrar únicamente el cambio de potencial debido a la reacción mineral-oxidante. Se detuvo el experimento al observar estabilidad de pH y de potencial y se graficaron los resultados obtenidos.

#### **IV.3. Características electrocinéticas. Medición del potencial zeta.**

Debido a que no es posible conocer la carga en la superficie del mineral y el potencial superficie/solución se procedió a la medición del potencial zeta mediante la técnica de electroforesis. El potencial zeta mide, según el modelo de Stern, el potencial en el punto de unión de la capa difusa con la capa de Stern. Esta medida refleja cambios en el sistema de adsorción colector-superficie, así como alteraciones en las fuerzas de repulsión eléctrica de los iones involucrados en el sistema.

##### **IV.3.1. Procedimiento experimental**

Una vez molido el mineral a un tamaño de partícula inferior a las  $100 \mu m$ , para

cada una de las pruebas se pesaron 0.5 g de arsenopirita que fueron introducidos dentro de 50 ml de agua contenidos en un recipiente en agitación. Se realizó un ajuste preliminar del pH, al término del cual se agregó el mineral, se mantuvo en acondicionamiento por 2 minutos, durante los cuales se ajusta el pH si existe cualquier variación de este mismo. Después de lo anterior se agregó el oxidante y se dejó acondicionar por otros 5 minutos, al final de los cuales se anotó el pH final de la mezcla. Se agregó el colector (en aquellas pruebas que lo requería) y se mantuvo en acondicionamiento por 5 minutos más. Para finalizar se colocó la mezcla en la celda electroforética y el potencial electrocinético fue medido en un equipo Zeta-meter 3.0+ aplicando una diferencia de potencial de 75 V. Se realizó el procedimiento experimental para varios valores de pH comprendidos en el intervalo de 3 a 11 y se graficaron los valores obtenidos de potencial zeta vs. los valores de pH registrados.

#### **IV.4. Pruebas de flotación**

Una vez estudiadas las reacciones de oxidación, sus productos y las propiedades electroquímicas de la arsenopirita, se estudió el efecto de la concentración y de la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector, del pH, así como la influencia del hipoclorito y permanganato sobre la flotación de la arsenopirita mediante pruebas de flotación.

Para la realización de las pruebas de flotación fue necesaria la construcción de un sistema de flotación, al cual se conectó la celda de flotación. La figura 6 muestra el sistema de flotación construido.

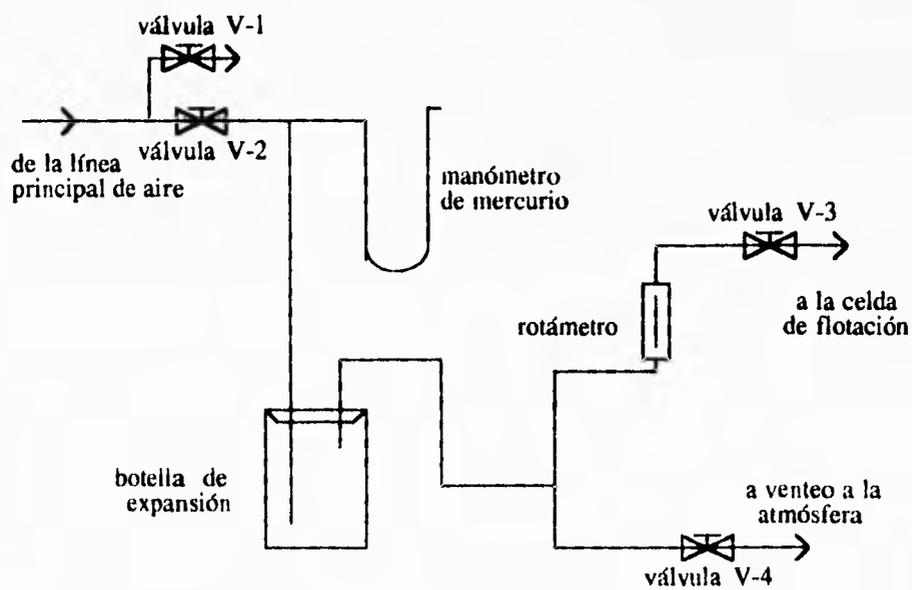


Figura 6: Diagrama del sistema de flotación empleado

La celda de flotación utilizada fue del tipo Hallimond, la cual se presenta en la figura 7. Con el empleo de esta celda se realizaron las pruebas de flotación a nivel laboratorio y se minimizó el gasto de mineral y reactivos.

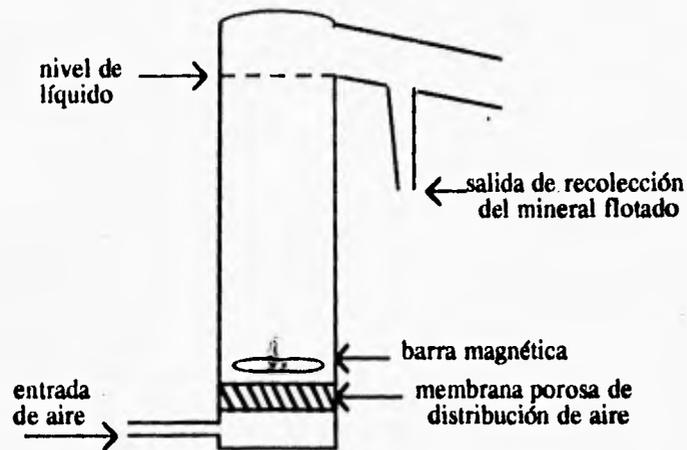


Figura 7: Celda Hallimond

#### IV.4.1. Procedimiento experimental

El tratamiento de las muestras fue exactamente el mismo que el señalado para las pruebas de potencial electrocinético, al término del cual se vertió cada muestra dentro de la celda de flotación, que se mantuvo en agitación. Se dió un tiempo de flotación de 3 minutos (en los cuales se permitió el flujo de aire dentro de la celda), se recuperó el mineral flotado y el no flotado, se filtró, secó y pesó y se realizó el cálculo del porcentaje de recuperación (%R) del siguiente modo:

$$\%R = (Pmf * 100) / (Pmf + Pmnf)$$

donde:

Pmf = peso del mineral que flotó

Pmnf = peso del mineral que no flotó

El sistema de flotación mostrado se opera del modo siguiente:

Se ajusta el flujo de entrada de aire al sistema por medio de las válvulas de aguja V-1 y V-2, donde la primera actúa como válvula de disminución rápida de la

presión proveniente de la línea principal de aire y la segunda sirve para regular la presión del sistema, marcada por medio del manómetro de mercurio. Se hace pasar al aire por una botella de expansión, donde son amortiguadas las variaciones de presión dentro de la línea principal, así, el aire de salida de la botella de expansión presenta la cualidad de tener presión y flujo de salida constante. Las válvulas V-3 y V-4 son válvulas de un paso, donde la primera se cierra y la segunda se mantiene abierta para evitar sobrepresión de las mangueras cuando no se desea aire dentro de la celda de flotación. Para la realización de las pruebas de flotación se abre la válvula V-3, se cierra la válvula V-4, y se regula el flujo de aire que entra a la celda de flotación por medio del rotámetro mostrado en la figura A, al término de la flotación se invierte la posición de las válvulas V-3 y V-4.

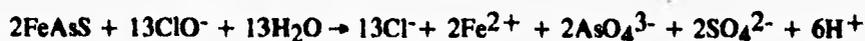
## **CAPITULO V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION**

### **V.1. Reacciones de oxidación de la arsenopirita**

#### **V.1.1. Estequiometría de las reacciones**

##### **V.1.1.1. Oxidación con hipoclorito**

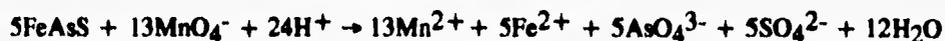
Se realizó la polarografía a la solución resultante de la reacción de la arsenopirita con el hipoclorito a pH constante de 4.4 y por un periodo de tiempo de 15 minutos. Por medio de pruebas analíticas cualitativas con o-fenantrolina, cloruro de bario y tiocianato de sodio, se puso en evidencia que la solución analizada contenía gran cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , y prácticamente ausencia de  $\text{Fe}^{3+}$ . El polarograma obtenido indicó concentración extremadamente elevada de hierro en la solución, lo que señaló que en ésta, además del hierro que reacciona con el hipoclorito, hay solubilización natural de este metal, por lo cual fue necesario invalidar toda información cuantitativa que pudiera ser extraída del polarograma. Se procedió entonces a acondicionar arsenopirita en el disolvente y sin añadir hipoclorito. Las pruebas cualitativas mostraron alto contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , y prácticamente ausencia de  $\text{Fe}^{2+}$ . Lo anterior muestra que gran parte del hierro de la arsenopirita se solubiliza en medio acuoso aún en ausencia de oxidante y que la solubilidad de dicho elemento aumenta al elevar la acidez del medio. Las pruebas realizadas señalan la posibilidad de plantear una reacción de oxidación entre la arsenopirita y el hipoclorito en medio ácido y que ocurre de manera simultánea a la disolución del hierro de la arsenopirita como  $\text{Fe}^{3+}$ , la reacción que se propone es la siguiente:



Cabe señalar que en la reacción planteada hay producción de  $\text{H}^+$ , lo cual se confirma experimentalmente ya que en el transcurso de la reacción el pH disminuye.

### V.1.1.2. Oxidación con permanganato.

Se realizó la polarografía de la solución resultante de la reacción de la arsenopirita con el permanganato 1E-4M a pH constante de 0.35 y por un periodo de tiempo de 15 minutos. El análisis de la polarografía también mostró disolución de la arsenopirita previa a la adición de permanganato, lo que invalidó cualquier resultado cuantitativo que pudiera extraerse del polarograma. Las pruebas analíticas cualitativas de la solución resultante de la oxidación con permanganato también señalaron gran cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ , y ausencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , la reacción probable que ocurre entre la arsenopirita y el permanganato es la siguiente:



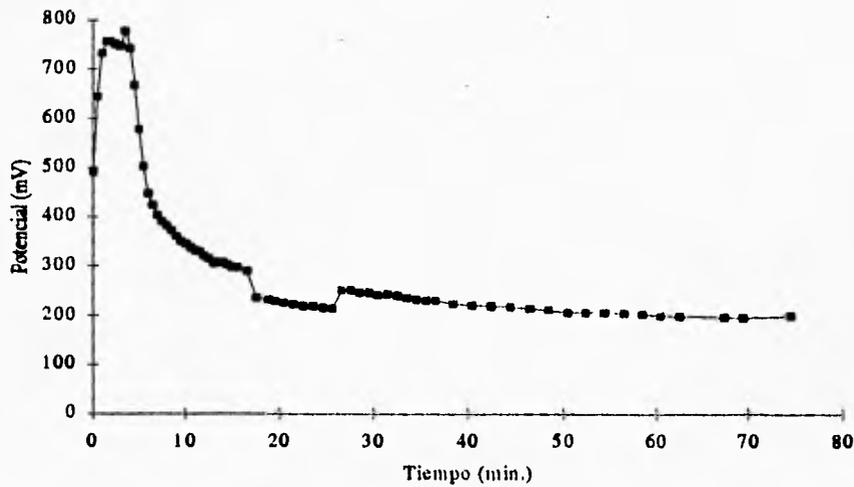
Para esta reacción se observa que hay un consumo de  $\text{H}^+$ , lo cual también se corroboró experimentalmente, se observó que el pH aumenta durante la reacción de oxidación.

## V.2. Cinética de las reacciones

### V.2.1. Oxidación con hipoclorito

La gráfica 1 muestra el resultado de la potenciometría de una solución de hipoclorito 1E-4M a la cual se agregó la arsenopirita y donde el potencial al tiempo cero corresponde al potencial de la solución. El potencial mostrado por la gráfica muestra el potencial debido a la reacción de oxidación de la arsenopirita por el hipoclorito y además se vio afectado por el cambio de pH del sistema, el cual varió de 6.5 hasta 4.5.

**Potenciometría: arsenopirita + hipoclorito 1E-4M  
pH natural**

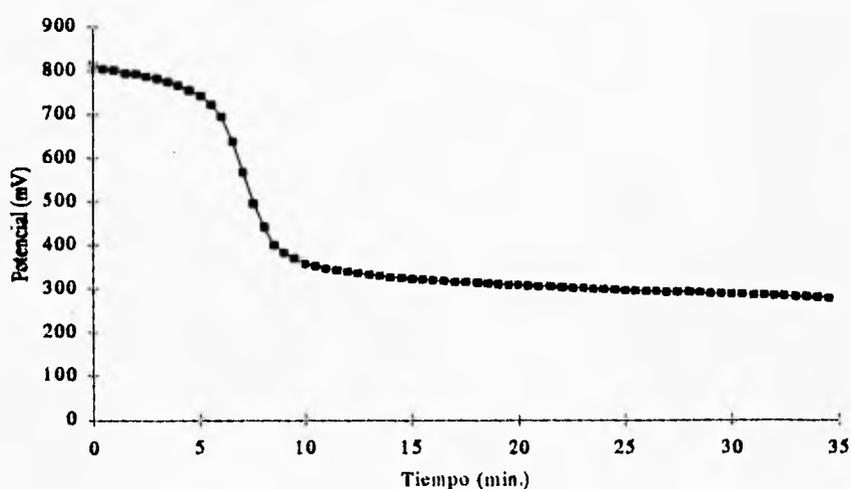


**Gráfica 1: Potenciometría de la reacción de arsenopirita con hipoclorito 1E-4M a pH natural.**

Debido a que la variación de potencial mostrado por la gráfica anterior no señala el cambio de potencial debido exclusivamente a la reacción mineral-hipoclorito, sino también el cambio de potencial debido al cambio de pH, ya que los sistemas redox que intervienen en la reacción dependen del pH, fue necesario realizar otro experimento que permitiera anular este último cambio de potencial.

Se realizó la potenciometría a pH controlado, para ello se utilizó un medio amortiguador ácido acético/acetato de sodio 0.1M, por medio del cual se mantuvo el pH constante a 4.4. La gráfica 2 muestra la potenciometría de la reacción arsenopirita-hipoclorito a pH constante.

**Potenciometría: arsenopirita + hipoclorito 1E-4M  
pH 4.4**



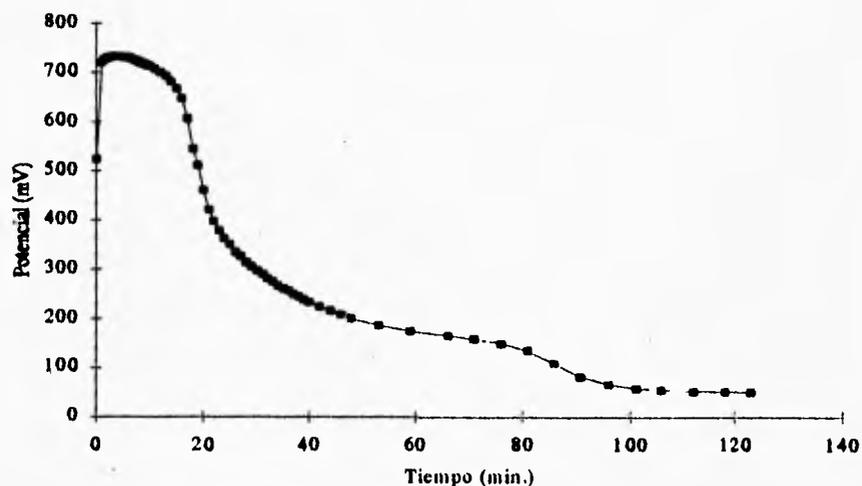
**Gráfica 2: Potenciometría de la reacción de arsenopirita con hipoclorito 1E-4M a pH 4.4.**

Se observa en la gráfica anterior que el tiempo de reacción de la oxidación de la arsenopirita con hipoclorito es de aproximadamente 7 minutos.

**V.2.2. Oxidación con permanganato**

La gráfica 3 muestra el resultado de la potenciometría de una solución de permanganato 1E-4M a la cual se agregó arsenopirita, y donde el potencial al tiempo cero corresponde al potencial de la solución. El potencial mostrado por la gráfica muestra el potencial debido a la reacción de oxidación de la arsenopirita por el hipoclorito y el cambio de pH del sistema, el cual varió de 4.3 hasta 6.4.

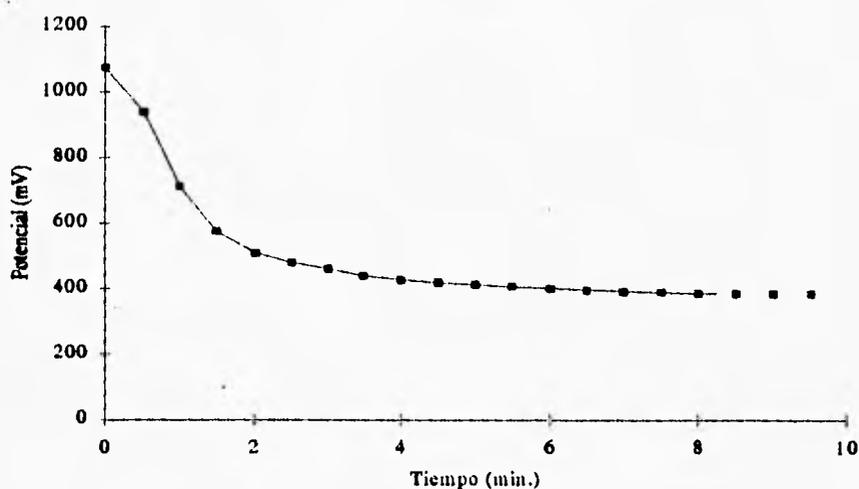
**Potenciometría: arsenopirita + permanganato 1E-4M  
pH natural**



**Gráfica 3: Potenciometría de la reacción de arsenopirita con permanganato 1E-4M a pH natural.**

Al igual que en el experimento correspondiente a la oxidación con el hipoclorito, la variación de potencial mostrado por la gráfica anterior no señala el cambio de potencial debido exclusivamente a la reacción mineral-permanganato, sino también el cambio de potencial debido al cambio de pH, esto último provocando además un cambio de potencial adicional debido a la descomposición del permanganato por efecto de la variación de pH y la presencia del  $MnO_2$  formado. Por lo anterior fue necesario realizar otra potenciometría a un valor de pH constante, lo cual fue realizado mediante el ajuste del pH con ácido perclórico a un valor de 0.35. La gráfica 4 muestra la potenciometría de la reacción arsenopirita-permanganato a pH constante.

**Potenciometría: arsenopirita + permanganato 1E-4M  
pH 0.35**



**Gráfica 4: Potenciometría de la reacción de arsenopirita con permanganato 1E-4M a pH 0.35.**

Se observa en la gráfica anterior que el tiempo de reacción de la oxidación de la arsenopirita con permanganato es de aproximadamente 2 minutos.

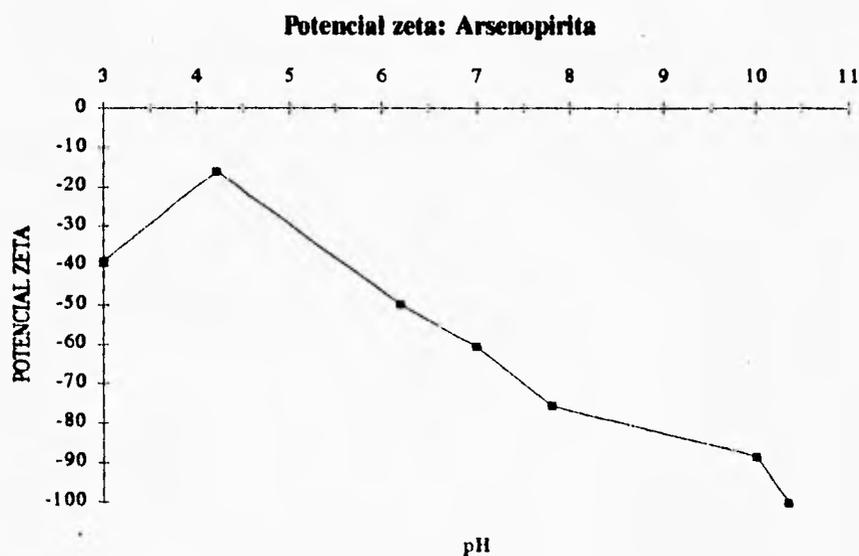
La cinética de reacción de esta reacción es más rápida que la reacción de oxidación de la arsenopirita con el hipoclorito.

**V.3. Características electrocinéticas.**

Las gráficas de potencial electrocinético contra pH que se presentan a continuación sirven como indicador cualitativo de los cambios en la superficie de la arsenopirita producidos por la acción de los oxidantes y colectores.

### V.3.1. Potencial zeta de la arsenopirita natural.

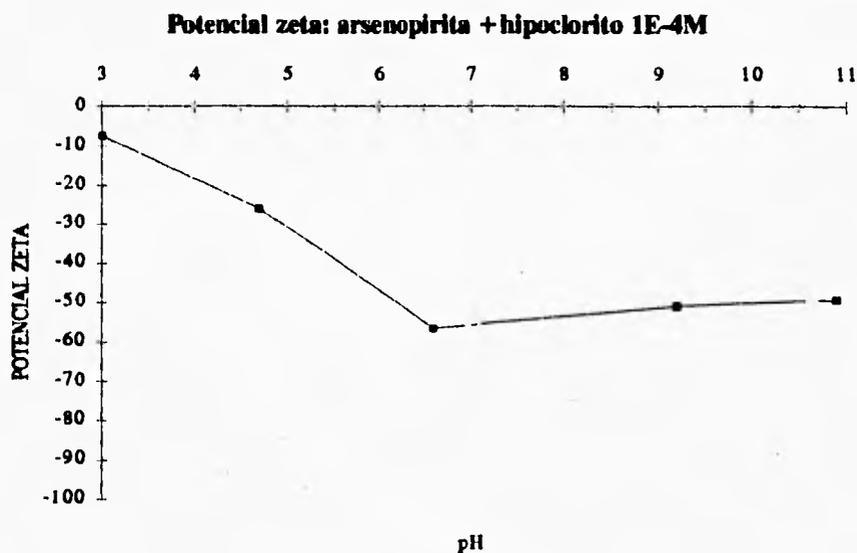
El potencial electrocinético de la arsenopirita natural (gráfica 5) es siempre negativo y se vuelve más negativo al aumentar el pH. A pH de 10.5 el potencial es aproximadamente de -100 mV.



Gráfica 5: Potencial zeta de la arsenopirita al cambiar el pH.

### V.3.2. Potencial zeta de la arsenopirita oxidada con hipoclorito $1E-4M$ .

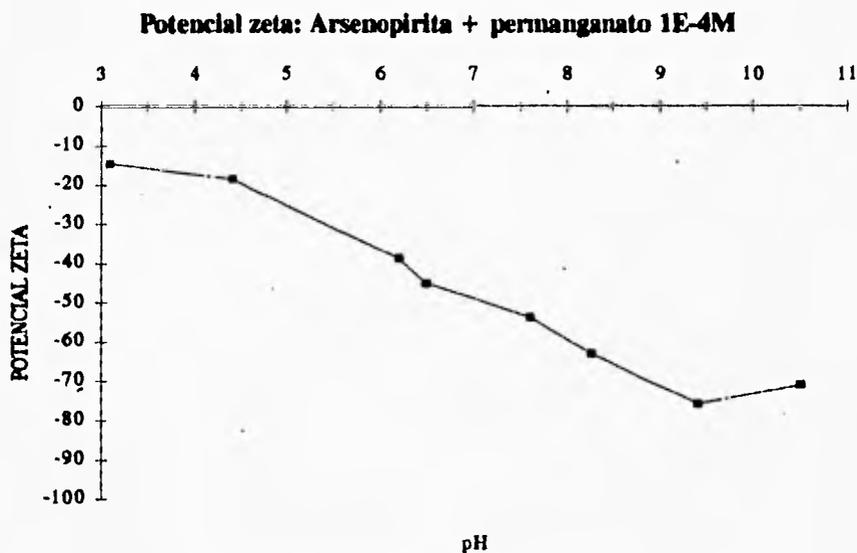
El potencial electrocinético de la arsenopirita oxidada con hipoclorito (gráfica 6) no presenta cambios notables en el intervalo de pH de 3 a 6.5 con respecto al potencial electrocinético de la arsenopirita natural. En el intervalo de pH de 6.5 a 11 se observó una disminución en valor absoluto del potencial electrocinético con respecto a los valores medidos de la arsenopirita natural, lo que indica notable acción oxidante del hipoclorito en este intervalo de pH.



**Gráfica 6: Potencial zeta de la arsenopirita oxidada con hipoclorito 1E-4M al cambiar el pH.**

**V.3.3. Potencial zeta de la arsenopirita oxidada con permanganato**

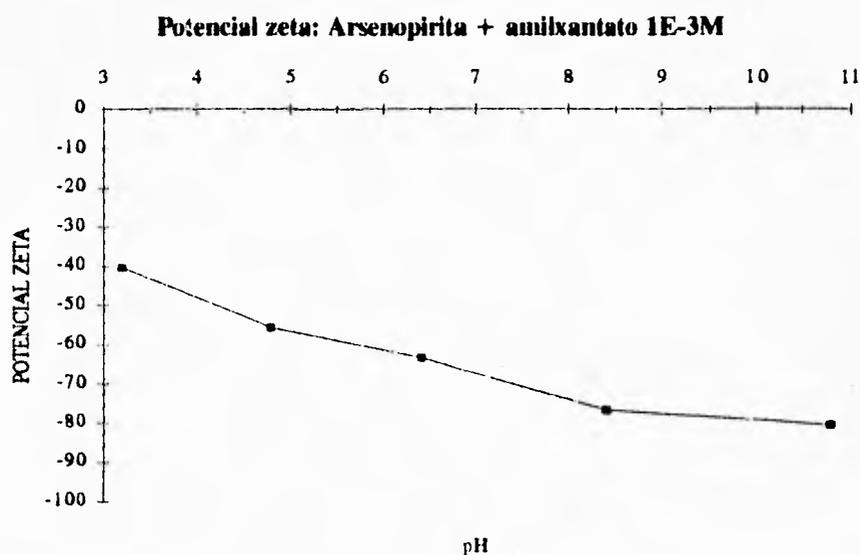
En la arsenopirita oxidada con permanganato (gráfica 7) se observa de manera general una disminución en valor absoluto del potencial electrocinético en todos los valores de pH estudiados, lo que evidencia oxidación notable de la arsenopirita en todo el intervalo analizado de pH.



Gráfica 7: Potencial zeta de la arsenopirita oxidada con permanganato 1E-4M al cambiar el pH.

**V.3.4. Potencial zeta de la arsenopirita con amilxantato 1E-3M**

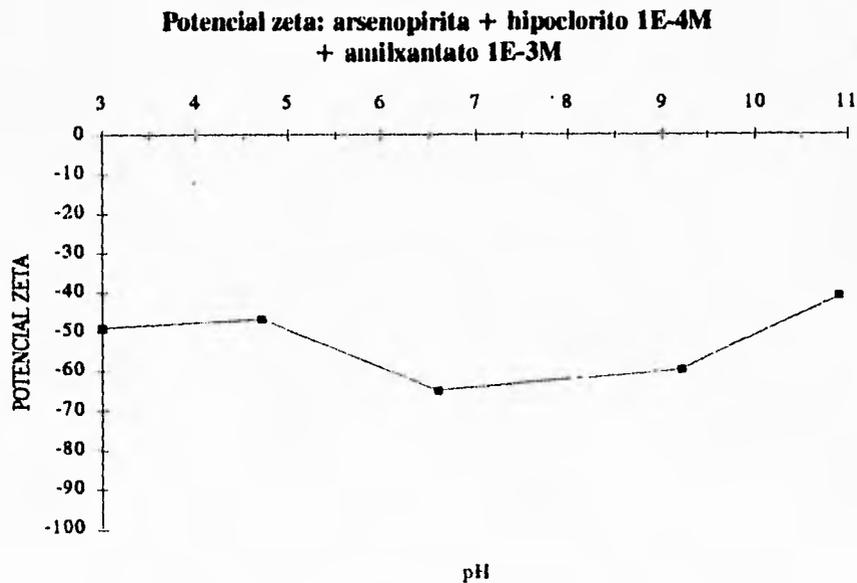
Se acondicionó arsenopirita con amilxantato como colector (figura 8). El potencial electrocinético en medio ácido disminuye en presencia del amilxantato, mientras que en medio básico se nota una disminución en valor absoluto, debido probablemente también a la adsorción del colector, evitando de esta manera la formación de los complejos entre los iones del mineral y los iones OH<sup>-</sup> del medio.



Gráfica 8: Potencial zeta de la arsenopirita con amilxantato 1E-3M al cambiar el pH.

**V.3.5. Potencial zeta de la arsenopirita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con hipoclorito 1E-4M.**

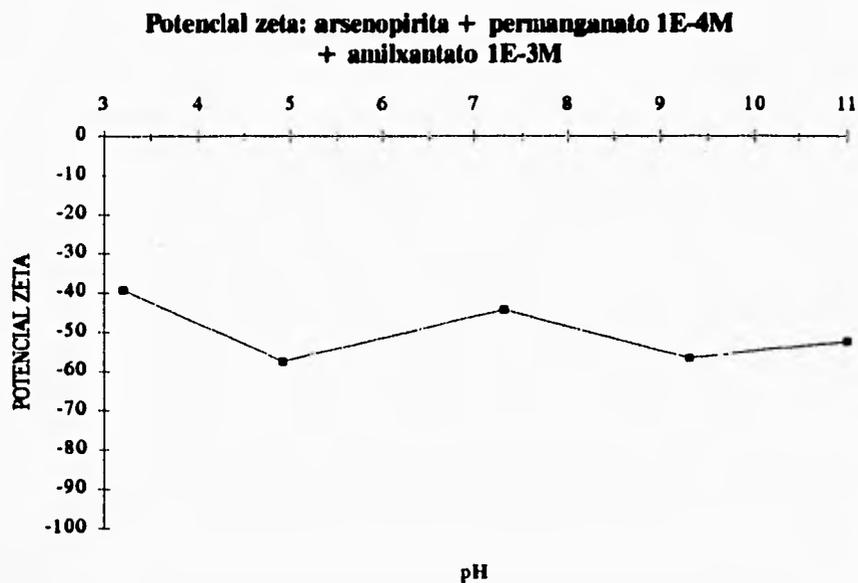
La curva de potencial electrocinético vs. pH de la arsenopirita oxidada con hipoclorito y acondicionada con amilxantato (gráfica 9) muestra que a valores de pH superiores a 7, el potencial electrocinético es prácticamente el mismo que el obtenido para la arsenopirita oxidada con el hipoclorito, con lo cual se puede decir que en estas condiciones el colector no se adsorbe sobre la superficie del mineral y por lo tanto a estos valores de pH no debe haber flotación. En medios ácidos si se observa una diferencia, el potencial electrocinético es más negativo en presencia del amilxantato, lo que implica que éste si está adsorbido sobre la superficie del mineral.



Gráfica 9: Potencial zeta de la arsenopirita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con hipoclorito 1E-4M

**V.3.6. Potencial zeta de la arsenopirita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con permanganato 1E-4M.**

La curva de potencial electrocinético vs. pH de la arsenopirita oxidada con permanganato y acondicionada con amilxantato (gráfica 10) denota valores más negativos del potencial electrocinético en el intervalo de pH de 3 a 6.5 con respecto a la curva de potencial zeta del sistema arsenopirita-permanganato. En el intervalo de pH de 6.5 a 11, el potencial zeta presenta poco cambio con respecto a la curva mencionada como referencia. Lo anterior indica adsorción notable de amilxantato en el intervalo de pH de 3 a 6.3 y baja o nula adsorción en el intervalo de pH de 6.5 a 11.



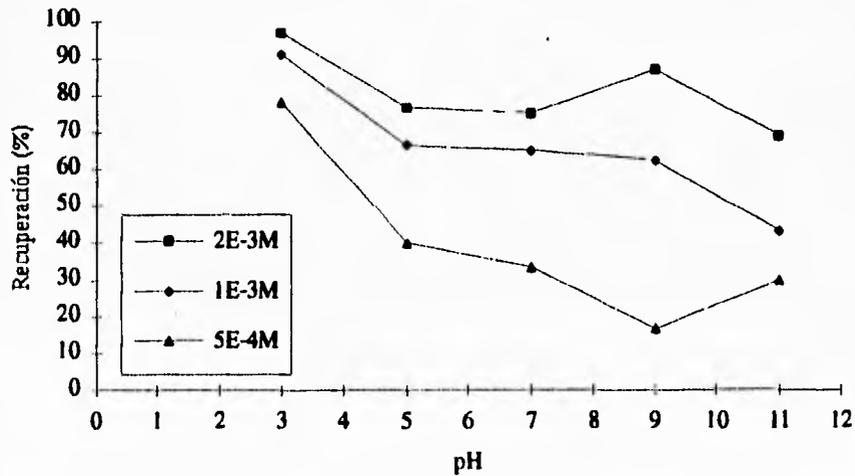
**Gráfica 10: Potencial zeta de la arsenopirita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con permanganato 1E-4M**

#### **V.4. Pruebas de flotación**

##### **V.4.1. Influencia de la concentración del colector en la flotación de la arsenopirita natural**

La gráfica 11 muestra la curva obtenida para la flotación de la arsenopirita natural con diferentes concentraciones de hexilxantato y acondicionada en el intervalo de pH de 3 a 11.

Flotación de arsenopirita con hexilxantato



Gráfica 11: Efecto de la concentración del colector

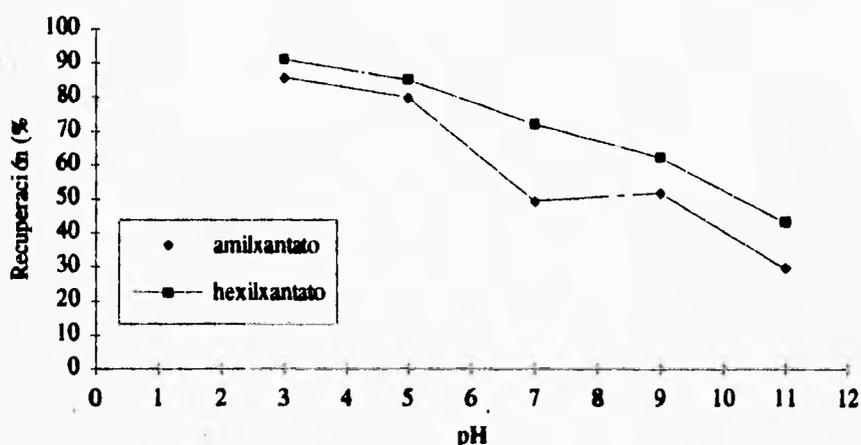
Se aprecia en la gráfica que, concentraciones mayores de hexilxantato provocan recuperaciones de arsenopirita más altas, lo anterior fue válido para todos los valores de pH estudiados.

Se observa también que en las flotaciones a valores de pH ácidos y neutros hay una tendencia a obtener recuperaciones mayores que a valores alcalinos, ya que en los medios básicos hay una competencia entre los xantatos y los iones hidroxilos para adsorberse en la superficie del mineral.

**V.4.2. Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector en la flotación de la arsenopirita.**

La gráfica 12 muestra las recuperaciones de arsenopirita obtenidas al flotarla a distintos valores de pH, con colectores amilxantato y hexilxantato con concentración en solución de 1E-3M.

### Flotación de arsenopirita con diferentes tipos de xantatos 1E-3



Gráfica 12: Efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada del colector en la flotación de la arsenopirita.

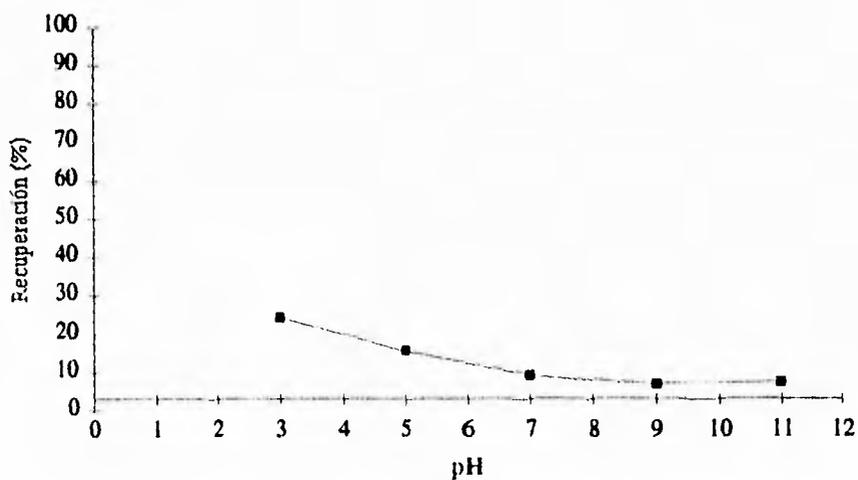
La gráfica muestra recuperaciones mayores en las muestras flotadas con hexilxantato para cada uno de los valores de pH estudiados. Así, las flotaciones efectuadas con amilxantato presentan recuperaciones menores debido a que la longitud de la cadena hidrocarbonada de este colector tiene un radical metilo menos que la del hexilxantato. Entonces resulta que la superficie de la arsenopirita es menos hidrofóbica para el caso del amilxantato.

#### V.4.3. Efecto de la oxidación superficial de la arsenopirita.

##### V.4.3.1. Oxidación superficial de la arsenopirita con hipoclorito

La gráfica 13 muestra los resultados obtenidos de la flotación de arsenopirita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con hipoclorito 1E-4M en solución.

### Flotación de arsenopirita con hipoclorito 1E-4M y amilxantato 1E-3M



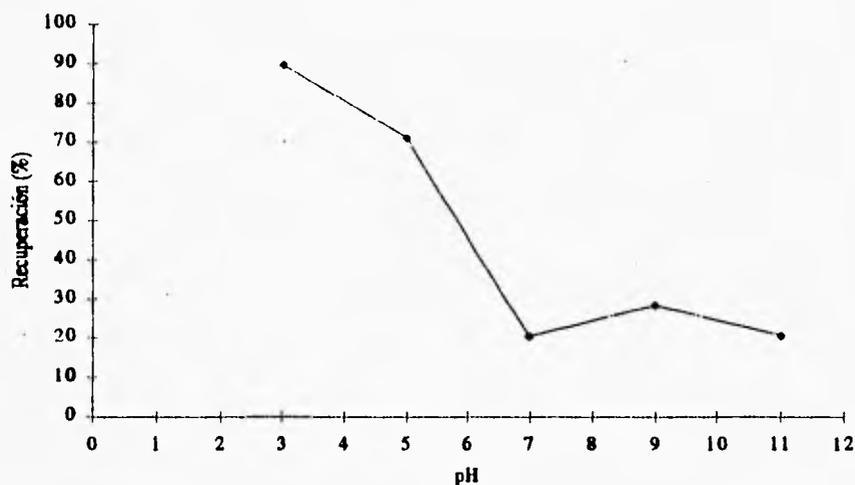
Gráfica 13: Efecto de la oxidación con hipoclorito en la flotación de la arsenopirita.

Se observa una gran disminución en la recuperación del mineral, la cual permanece prácticamente constante en el intervalo de pH alcalino-neutro (7 a 11). Se observa un ligero incremento en la recuperación de arsenopirita mientras aumenta la acidez del medio, esto concuerda con lo observado en los valores de potencial electrocinético para la arsenopirita oxidada con el hipoclorito. Es decir, en medios ácidos todavía el colector puede adsorberse sobre la arsenopirita y ésta puede flotar.

#### V.4.3.2. Oxidación superficial de la arsenopirita con permanganato.

La gráfica 14 muestra los resultados obtenidos de la flotación de arsenopirita con amilxantato 1E-3M previamente oxidada con permanganato 1E-4M.

**Flotación de arsenopirita con permanganato  $1E-4M$  y  
amixantato  $1E-3M$**

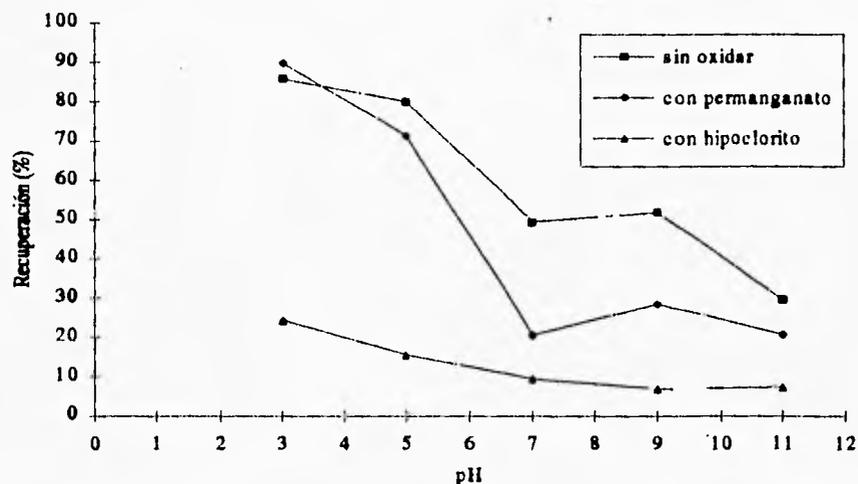


Gráfica 14: Efecto de la oxidación con permanganato en la flotación de la arsenopirita.

Se observa un efecto depresor muy marcado a condiciones de pH neutro y alcalino, donde se aprecian recuperaciones muy bajas y prácticamente constantes. La recuperación aumenta notablemente conforme aumenta la acidez del medio. Esto concuerda con lo obtenido por potencial electrocinético, donde se observa que a valores de pH ácidos hay adsorción del colector, mientras que en medios básicos ésta ya no es posible.

La gráfica 15 permite comparar con mayor facilidad el efecto de depresión provocado por cada uno de los oxidantes estudiados.

**Flotación de arsenopirita con oxidantes  $1E-4M$  y  
amilxantato  $1E-3M$**



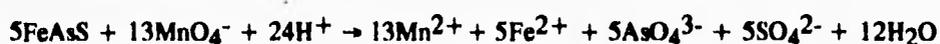
**Gráfica 15: Comparación del efecto provocado por los oxidantes hipoclorito y permanganato en la flotación de la arsenopirita.**

Se observa el efecto depresor del hipoclorito y del permanganato, la mínima recuperación se alcanzó con hipoclorito, que fue de aproximadamente la mitad de la recuperación mínima alcanzada con permanganato.

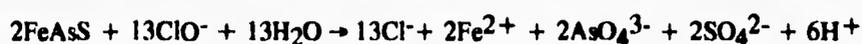
Se observa un aumento notable de la flotabilidad de la arsenopirita conforme aumenta la acidez del medio en las muestras oxidadas con permanganato, donde el efecto depresor desaparece y la recuperación alcanza un valor máximo de 90% a pH 3. Las recuperaciones en las muestras tratadas con hipoclorito aumentan también al aumentar la acidez del medio, alcanzando un valor máximo de recuperación cercano al 25%, el cual es casi cuatro veces menor que el alcanzado con permanganato.

## CAPITULO VI. CONCLUSIONES.

Se propone la siguiente reacción de oxidación de la arsenopirita con permanganato:



Para el caso de la oxidación con hipoclorito se propone la siguiente reacción:



La cinética de oxidación de la arsenopirita depende del valor de pH del medio, La reacción de oxidación con hipoclorito es más lenta que con permanganato, llegando a su término en 7 y 2 minutos respectivamente.

El potencial electrocinético de la arsenopirita oxidada (ya sea con hipoclorito o permanganato) es menos negativo que el de la arsenopirita natural, cualidad especialmente notoria a valores de pH superiores a 6.5 y que indica mayor oxidación superficial.

La adición de xantatos a la arsenopirita previamente oxidada provoca disminución del potencial zeta, especialmente en el intervalo de pH comprendido entre 3 y 7. La depresión máxima de la arsenopirita en las pruebas de flotación se logró al oxidar la arsenopirita con hipoclorito, siendo la recuperación máxima lograda de aproximadamente 25% en medio ácido y la mínima de alrededor del 10% en medio básico, en cambio con permanganato fueron del 90% y del 20% respectivamente.

En lo referente a la comparación de la arsenopirita pretratada con colector respecto al mineral puro, el potencial electrocinético de la arsenopirita con colector disminuyó en medio ácido en comparación con los valores obtenidos para la arsenopirita natural, mientras que en medio alcalino aumentó. En las pruebas de flotación, la arsenopirita previamente acondicionada con colector denotó mayor flotabilidad en medio ácido que en medio alcalino-neutro.

**A concentraciones más elevadas de colector se obtienen recuperaciones más altas y a mayor cadena hidrocarbonada del xantato se logra mayor flotabilidad del mineral. Lo anterior es válido para el mineral puro y para el mineral previamente oxidado.**

## **CAPITULO VII. BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS.**

- [1] D.W. Fuerstenau, "Mineral and Coal Flotation Circuits", primera edición, Elsevier Scientific Publishing Company, (1981) 57 y 76-87.
- [2] J.D. Gilchrist, "Extraction Metallurgy", segunda edición, Pergamon Press, (1980) 1-16.
- [3] Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, "Flotación", Curso Internacional de Capacitación en Procesamiento de Minerales y Tecnología Analítica, (1991) 1-51.
- [4] Taggart, A.F., Taylor, T.C., e Ince, C.R., A.I.M.E., Trans. **87**, (1930) 285.
- [5] Wark, I.W., y Cox, A.B., A.I.M.E., Trans. **112**, (1934) 189.
- [6] Wark, I.W., "Principles of Flotation", Australian Inst. Mining & Met., Melbourne, (1938).
- [7] Heinen, H.J., McClelland, G.E. y Lindstrom R.E., "Recovery of gold from arsenopyrite concentrates by cyanidation-carbon adsorption", USBM, RI 8458, (1980).
- [8] Clark, L.A., "The Fe-As-S system: phase relations and applications", Econ. Geol., **55**, (1960).
- [9] Addison, R., "Gold and silver extraction from sulphide ores", Min. Congr. J., Oct., (1980).
- [10] More, M.A. y Pwson, H.E., "Milling Practice in Canada, CIMM, volumen especial, (1971).
- [11] Landsburg, A., Mauser, J.E. y Henry, J.L., "Behaviour of arsenic in a static bed during roasting of copper smelter feed", USBM R.I. 8493, (1980).
- [12] Hall, E.H., "Arsenic poisoning at Bralorne Pioneer Mines Ltd.", 1st Ann. Mtg. Can. Gold Met., (1964), 79-84.

- [13] Habashi, F. e Ismail, M.I., "Health hazards and pollution in the metallurgical industry due to phosphine and arsine", *CIM Bull.*, Aug., (1975), 99-104.
- [14] Draskic D. Gifing M. M. and Pavlica J., "Possibility of arsenic content reduction in pyrite concentrate by flotation concentration process", XIV International Mineral Processing Congress, Toronto, (1982), session IV, 5-13.
- [15] Plaskin I. N. "Interaction of minerals with gases and reagents in flotation", *Min. Engng, M.Y.*, 11, (1959) 319-24.
- [16] Glembotskii V.A. Klassen V.I. and Plaskin I.N., "Flotation" (New York: Primary Sources, (1972) 539-41.
- [17] Nekrasov B.D., "Flotation separation of pyrite and arsenopyrite", *Tsvet. Metally, Mosk.*, 2, (1956) 23-6.
- [18] S. A. Allison, "A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials", *Metall. Trans.*, 3, (1972) 2613-8.
- [19] G. Li and H. Zhang, "The Chemical Principles of Flotation, Activation and Depression of Arsenopyrite", International Symposium on Processing Complex Ores, Pergamon Press, (1989) 61-70.
- [20] R. Woods, "Flotation of Sulfide Minerals, Reagents in Mineral Technology", New York, N.Y., (1988) 39-77.
- [21] R. M. Garrels and Ch. L. Christ, "Solutions, Minerals and Equilibria", Freeman Cooper and Co. San Francisco, California, (1965) 450.
- [22] D. A. J. Rand, "Oxygen reduction on sulphide minerals, part III. Comparison of activities of various copper, iron, lead and nickel mineral electrodes", *J. Electroanalyt. Chem.*, 83, (1977) 19-32.
- [23] G.W. Poling and M.J.V. Beattie, "A Study of the Surface Oxidation of Arsenopyrite Using Cyclic Voltammetry", *Inter. J. Miner. Process*, 20, (1987) 87-108.

[24] G.W. Poling and M.J.V. Beattie, "Principles of Mineral Flotation", The Wark Symposium, Eds. M.H. Jones y J.T. Woodcock (Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne), (1984) 137-146.

[25] M. J. V. Beattie y G. W. Poling, "Flotation depression of arsenopyrite through use of oxidizing agents", Mineral Process. Extr. Metall., 97, (1988) C15-C20.

[25] V. Sánchez y J.B. Hiskey, "An Electrochemical Study of the Surface Oxidation of Arsenopyrite in Alkaline Media", Metallurgical Transactions B, 19B (Diciembre de 1988) 943-949.

[26] A.N. Buckley, "The Surface Composition of Arsenopyrite Exposed to Oxidizing Environments", Applied Surface Science, 35, (1988-89) 227-240.