



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE OUIMICA

COLECTORES TIPO XANTATO: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CADENA HIDROCARBONADA EN LA FLOTACION DE GALENA (PbS) A PARTIR DE METODOS ELECTROCINETICOS

# TESISQUEPARAOBTENERELTITULODEINGENIERAQUIMICAMETALURGICAPRESENTPRESENTAPATRICIA/ MAYOMIRANDA



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

# DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

# JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Prof. Miguel Saloma Terrazas
VOCAL	Prof. Antonio Huerta Cerdán
SECRETARIO	Prof. Sergio García Galan
1er. SUPLENTE	Prof. Faustino Juárez Sánchez
2do. SUPLENTE	Prof.Jorge Antonio Gonzalez Sánchez

# SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Metalúrgia Extractiva. Departamento de Metalúrgia, Facultad de Química, edif. "D", Ciudad Universitaria

Medica M.C. ANTONIO HUERTA CERDÁN ASESOR 1.20 DR. JOAN GENESCA LLDNGUERAS SUPERVISOR TECNICO PATRICIA NAYO MIRANDA SUSTENTANTE

A la Universidad Nacional Autónoma de México gracias por la máxima oportunidad de estudiar en está casa.

A la Lacultad de Química, por todos los momentos que en ella viví.

A Leonardo Nuñez, por ser la persona más valiosa en mi vida. Gracias por la enorme paciencia que me has tenido, por todo el apoyo dado durante la carrera y por toda tu amistad brindada siempre.

A Balbina Ojeda Ramírez, que con su valioso tiempo me permitió llevar acabo los trámites y finalzar este trabajo. Gracias por tu amistad.

Al M.C. Antonio Suerta Cerdán, gracias por todo el apoyo brindado durante mi formación como persona y como profesionista.

 $\mathcal V$  a todos mis amigos amigos con los que junto compartimos los mejores momentos de nuestras vidas.

# AGRADECJMJENTOS

A la memoria de mi Padre Ignacio Mayo de la Cruz gracias por la mayor herencia que me diste. Ju amor y tu confianza. JE AMO PAPÁ.

A mi Madre, gracias por todo el apoyo que me has brindado y sobre todo por estar conmigo.

A mi hermana Elena, porque sin tu apoyo y comprensión no hubiera logrado el sueño más grande de mi vida.

A mis hermanos : Germán, Rosa, Ignacio, Guadalupe, Cristina y Tomas gracias por confiar en mi.

A mi pequeño Dany, por haber llegado en el mejor momento a nustras vidas.

# ÍNDICE

# CAPITULO I

- \* Introducción
- \* Objetivos

# CAPITULO II

- 2.1 FUNDAMENTOS DE FLOTACIÓN
- 2.1.1. Principios de flotación
- 2.1.2. Fases en flotación
- 2.1.3. Fases de minerales sulfurados
- 2.2. COLECTORES PARA MINERALES SULFURADOS
- 2.2.1. Principios de los colectores
- 2.2.2. Propiedades de los colectores
- 2.2.3. Cadena hidrocarbonada
- 2.3. COLECTORES TIPO XANTATO
- 2.3.1. Historia de los xantatos
- 2.3.2. Nomenclatura y estructura
- 2.3.3. Propiedades de los xantatos

- 2.4. PROPIEDADES DEL MINERAL DE GALENA
- 2.4.1. Propiedades físico-químicas de la Galena
- 2.5. REACCIONES ENTRE GALENA Y XANTATO
- 2.5.1. Características de adsorción
- 2.5.2. Propiedades de la influencia del xantato quimiadsorbido sobre la superficie.
- 2.5.3. Dependencia del potencial de flotación de galena con colectores xantatos.

#### CAPITULO III

- 3.1. TÉCNICA EXPERIMENTAL
- 3.1.1. Desarrollo experimental para determinar potencial reposo
- 3.1.2. Desarrollo técnica potenciodinámica
- 3.1.3. Desarrollo experimental para determinación de potencial de flotación
- 3.1.4. Pruebas de flotación

# CAPITULO IV

- 4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN
  4.1.1. Resultado Potencial de Reposo
  4.1.2. Resultado y Discusión de la Técnica Potenciodinámica
- 4.1.3. Resultado de la medición del Potencial de flotación
- 4.1.4. Balances Metalúrgicos

#### CAPITULO V

- 5.1. CONCLUSIONES
- 5.2. RECOMENDACIONES
- 5.3. BIBLIOGRAFÍA

# CAPITULO I

# INTRODUCCIÓN

En la extracción de metales a partir de sus minerales el proceso de flotación por espuma juega un papel muy importante. La flotación por espuma provee un medio para la separación y concentración de componentes valiosos de un mineral para producir un grado elevado de mineral, apto para procesos piro ó hidrometalurgicos. El proceso de flotación involucra a los procesos de molienda y trituración teniéndose en estos últimos como objetivo, la liberación del mineral. El objetivo fundamental de la flotación se basa en la modificación superficial de las partículas minerales de interés, a partir de tensoactivos. Una corriente de burbujas de aire es puesta en contacto con dichas partículas.

Los pasos fundamentales para la recuperación de un mineral en una celda de flotación son tres:

- a) El contacto entre burbuja-partícula con la formación de una pelicula delgada de líquido entre burbuja y particula
- b) El punto de contacto entre las tres fases sólido, líquido y aire
- c) El deceso de la película delgada de liquido, cuando se presenta la ruptura de la burbuja de aire y el sólido logrando la recuperación de las partículas de mineral a la superficie.

En el estudio de la flotación por espuma existe un gran interés en conocer las variables que afectan la selectividad del material a ser procesado. Los conocimientos de los principios de flotación continúan en evolución, la formación tienen los distintos reactivos colectores tipo xantato y sus condiciones. La flotación de los minerales sulfurosos con xantatos superficialmente, la comparación de la solubilidad de estas sales de acuerdo a su cadena hidrocarbonada,

5

and the second second

nos da información para conocer el poder colector de un xantato y su selectividad.

El siguiente trabajo tiene como objetivo mostrar las principales reacciones que involucran a los diferentes xantatos, como son el etilico de potasio, isopropílico de sodio e isobutilico de sodio, en sistemas de flotación, los fenómenos y mecanismos que intervienen en la adsorción de este tipo de colectores, mediante la técnica potenciodinámica. Así como también encontrar las condiciones más favorables para la recuperación del mineral de galena (PbS) en el proceso de flotación.

El alcance que está tesis presenta es mostrar una aportación más а los diferentes estudios que se han realizado electrocinéticamente por un método potenciodinámico, así como la importancia que tiene conocer los diferentes comportamientos de los colectores tipo xantato. Para que a través de estos estudios la industria extractiva puede tener información en la selección de sus reactivos en los procesos de flotación y de la misma manera seguir impulsando los trabajos posteriores relacionados con el tema.

# OBJETIVOS

- Estudiar la influencia de la magnitud de la cadena hidrocarbonada de diferentes colectores tipo xantato, en un intervalo de concentración de 1x10<sup>-2</sup> M a 1x10<sup>-4</sup> M, a partir de estudios potenciodinámicos.

- Determinar los mecanismos y orden de reacción de los siguientes colectores tipo xantato:

\* Xantato Etílico de Potasio

\* Xantato Isopropilico de Sodio

\* Xantato Isobutílico de Sodio

en un intervalo de concentración de 1x10<sup>-2</sup> M a 1x10<sup>-4</sup> sobre un electrodo de galena mediante la técnica antes mencionada

- Encontrar las condiciones de concentración más favorables para la recuperación de un mineral de galena, en el proceso de flotación.

# CAPITULO II

# 2.1. FUNDAMENTOS DE FLOTACIÓN

# 2.1.1. Principios de flotación

La flotación por espuma es un proceso usado para separación de minerales suspendidos en líquidos por ataque de burbujas de gas provistas de una levitación selectiva de partículas sólidas. Este es un proceso que se utiliza para llevar a cabo separaciones especificas de minerales complejos tales como plomo-zinc, cobre-zinc, etc, La flotación utiliza una combinación de reactivos químicos para hacer a los minerales deseados hidrofóbicos y flotables. Los reactivos que imparten hidrofobicidad se llaman colectores, otros reactivos químicos se adicionan para regular la flotación de los varios constituyentes del mineral, algunos de los que se utilizan son los depresores usados para inhibir la adsorción de colectores o para proveer cubierta hidrofílica, así como prevenir la flotación de minerales no deseados. los activadores promueven la adsorción de colectores dentro de los minerales deseados, y los espumantes crean espuma suficiente y estable para flotar a los minerales y mantenerlos aislados de la celda de flotación, los modificadores afectan el control del pH. Todos estos reactivos se adicionan a la fase líquida aprovechando las diferencias en las propiedades físico-químicas de la superficie de las partículas minerales. La mayoría de los minerales sulfurados responden directamente a los colectores sulfhidrilos.

Los minerales flotables pueden ser clasificados de acuerdo por Wills<sup>11)</sup> en polares y no polares. La separación dentro de estos dos tipos de minerales esta basada en la superficie de unión. La superficie del mineral no-polar tienen un enlace molecular relativamente débil, con cierta dificultad de hidratación.

Los minerales no-polares incluyen grafito, sulfuro, molibdeno, diamante, carbón y talco todos de naturaleza flotable en estado puro. Las menas que contienen estos minerales requieren usualmente de la adición de colectores no específicos, sobre la pulpa, adquiriendo una naturaleza superficial hidrofobica, de fracción flotable. Estos pueden ser del tipo aceites, kerosene, carbón destilado etc.

Los minerales polares tienen un enlace covalente fuerte, y exhiben alta energía libre en la superficie. Por lo tanto, la hidratación de superficie es rápida y alta debido a la reacción fuerte con moléculas de agua que forman las multicapas sobre el mineral. Estas especies son hidrofilicas. La tabla 1, lista a la clasificación de minerales no polares efectuada Wills. Los minerales son listados en grupos de incremento de polaridad, pero está polaridad puede cambiarse fácilmente en el caso de grupos abajo de la clasificación 3a debido a que son susceptibles a ser sulfurizados.

Los minerales del grupo 1 y todos los sulfuros, con excepción de metales puros, tienen características de flotación no-uniforme y basados en la clasificación de Finkelstein y Poling<sup>(2)</sup>, pueden ser divididos dentro de más de tres subgrupos. Estos minerales pueden formar xantatos, ditiofosfatos, mercapanatos, tiocarbamatos o formar dímeros de xantatos sobre la superficie de contacto del colector.

GRUPO 1							
Galena	PbS	Pirotita	Fe2Sa				
Calcopirita	CuFøS2	Esfalerita	ZnS				
Covelita	CuS	Estibnita	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>				
Bornita	Cu₅FeS₄	Oropimente	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>				
Calcocita	Cu₂S	Pentlandita	(Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>6</sub>				
Enorgita	(Cu₃As,Sb)₄	Rejalgar	AsS				
Argentita	Ag <sub>2</sub> S	Cinabrio	AgS				
Milerita	NIS	Alabandita	MnS				
Cobelita	CaAsS	Nativos	Au,Ag,Pt,Cu				
Arsenopirita	FeAsS	Pirita	FeS2				
GRUPO 2		GRUPO 3a					
Barita	BaSO₄	Malaquita	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>				
Anhidrita	CaSO₄	Azurita	2CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>				
Yeso	CaSo₄*H₂O	Wolframita	PbMoO₄				
Anglesita	PbSO₄	Cerusita	PbCo <sub>3</sub>				
GRUPO 3b							
Fluorita	CaF <sub>2</sub>	Apatita	Ca <sub>5</sub> ((F,Ci)(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )				
Witherita	BaCO3	Scheelita	CaWO4				
Magnesita	MgCO3	Rodocrosita	MnCO <sub>3</sub>				
Dolomita	CaMg(CO <sub>312</sub>	Siderita	FeCO3				
	GR	UPO 4					
Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wolframita	(Fe,Mn)WO4				
Göetita	FeO(OH)	Tántalo FeTa <sub>2</sub> O					
Cromita	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Rutilo TiO <sub>2</sub>					
Pirolusita	MnO <sub>2</sub>	Casiterita SnO <sub>2</sub>					
Bórax	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Monasita	(Ce,La)PO <sub>4</sub>				

# Tabla 1. CLASIFICACIÓN DE MINERALES POLARES

ΤΙΡΟ	ESTRUCTURA	SOLUBILIDAD 11,0		
Alkil xantatos o Alkil ditiocarbamatos	S    R - O - C - SNa	Soluble		
O-Dialquil ditiofosfatos	R - O P S'Na'	Soluble		
Aceites Insolubles Mercaptanos	R - 0 - SH	Muy solubles		
Esteres xánticos	S    R-O-C-S-R'	Insoluble		
Dialky I- tiocarbonatos	S    R-0 -C- NHR'	Insolubles		
Dialkyl - Xantatos	S S       R - 0 - C - S - C - 0 -R'	Insolubles		

# Tabla 2. ESTRUCTURA DE COLECTORES

# 2.1.2. FASES EN FLOTACIÓN

La flotación comprende a un sistema interactivo en el cual las fases predominantes: sólido, líquido y gas contribuyen en el proceso.

La condición termodinámica general para el establecimiento del contacto entre fases partícula, solución y burbuja de gas, esta dada por un contacto finito en el límite de las tres fases.

La ecuación de Young define el ángulo de contacto en términos de tres tensiones interfaciales.

 $\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}$ (1)

donde:  $\gamma_{SG}$  = Tensión superficial sólido-gas

 $y_{SL}$  = Tensión superficial sólido-líquido

yLG = Tensión superficial líquido-gas

0 = Ángulo de contacto entre la superficie mineral y la burbuja

Por lo tanto la fuerza necesaria para romper la interface partícula-burbuja es la llamada trabajo de adhesión, W<sub>SIA</sub>, y este es el trabajo necesario para separar la interface sólido-aire, el cual genera las interfaces separadas aire-agua y sólido-agua.

$$W_{S/G} = \gamma_{LG} + \gamma_{SL} - \gamma_{SG}$$

(2)

Al combinar ambas ecuaciones encontramos :

$$W_{\rm S/G} = \gamma_{\rm LG} (1 - \cos \theta) \tag{3}$$

Esto indica que entre mayor sea el ángulo de contacto mayor será el trabajo de adhesión entre la partícula y la burbuja. La flotabilidad de un mineral aumenta con el ángulo de contacto y se dice que los minerales con alto ángulo de contacto son aerofílicos.

Por lo tanto los colectores para flotación deben contener grupos que interactuan desfavorablemente con el agua y que estos grupos se dirijan en la solución hacia la interface sólido/solución.

Las cadenas de hidrocarburos poseen la propiedad requerida, causando su fuerte efecto hidrofóbico. La influencia de las especies de hidrocarburos sobre la estructura de las moléculas vecinas de agua es importante en la determinación de propiedades de colección, ya que a partir de estas es posible determinar que tipo de reactivo colector es el más adecuado.





Figura Nº1. Esquematización de las fases interfaciales existentes en equilibrio termodinámico aire-agua-sólido.

# 2.1.3 FLOTACIÓN DE SULFUROS

La flotación por espuma comienza al principio de este siglo, reemplazando los métodos gravitacionales que eran conocidos como el único proceso importante de concentración. Los métodos de concentración gravitacional perdieron importancia debido al desarrollo de flotación por espuma, el cuál permite el tratamiento selectivo de menas complejas de baja ley.

La figura Nº2 muestra un diagrama esquemático de algunos métodos gravitacionales.

Fleming y Kitchener<sup>(3)</sup> puntualizaron que a la luz de la gran cantidad de toneladas procesadas así anualmente (>10<sup>9</sup> toneladas) en Estados Unidos, la flotación es considerada como la mejor aplicación práctica de la química de superficies.

La reacción de flotación de minerales sulfurados con colectores absorbidos por medio de modos físicos o químicos, involucra en términos de las interacciones mineral colector los siguientes tipos de adsorción y productos:

a) Adsorción física en la doble capa: Aminas sobre esfalerita y argentita

b) Quimiadsorción de sitios metálicos: Mercapanatos sobre esfalerita

c) Intercambio ionico entre colector y productos de superficie
 oxidada : Xantato sobre galena

d) Oxidación de colector y adsorción de productos oxidados:
 Dixantogeno sobre pirita

# e) Formación de sales metal-colector: Xantato cuproso sobre calcocita

En este trabajo nos enfocamos al estudio de las interacciones mineral-colector específicamente del sistema galena-xantato, a través del método electroquímico potenciodinámico.

Se han llevado acabo estudios relacionados con los diferentes métodos electroquímicos acerca de las interacciones entre mineralreactivo involucrando una superficie de electrodo. La mayoría de estos estudios se han enfocado a investigaciones de minerales sulfurados en un medio acuoso y de interacciones con colectores tiol. El estudio más importante respecto a esto es la transformación de ia superficie de un mineral sulfurado de hidrofilico/hidrofobico, involucrando una reacción electroquímica. La idea de que las interacciones entre los minerales sulfurados y los colectores tiol puede ocurrir por un mecanismo electroquímico fue propuesto en un principio por Salamy y Nixon<sup>(4)</sup>, quienes postularon que la oxidación de iones xantato ocurre en lugares anódicos y la reducción de oxígeno en lugares catódicos.

Las reacciones anódicas estudiadas por Salamy y Nixon son de la siguiente forma:

a) La quimiadsorción de la transferencia de carga del ion tiol
 (X'):

$$X^{-} \Leftrightarrow X_{ads} + 1e$$
 (4)

b) La oxidación del ion tiol a disulfuro :

$$2X^* \Leftrightarrow X_2 + 2e^* \tag{5}$$

c) Reducción de oxígeno en lugares catódicos:

$$O_2 + 4H^* + 4e^- \Leftrightarrow 2H_2O \tag{6}$$

d) La formación del compuesto tiol con un componente metal del mineral :

$$MS+2X^{-} \Leftrightarrow MX_{+}S+2e^{-}$$
 (7)

donde: M=metal

Los productos de reacción así formados, pueden ser las especies responsables de los productos de flotación, de ahí la importancia de los estudios de caracterización electroquímica en la flotación de minerales sulfurados.

La determinación del potencial de reposo de minerales sulfurados sobre la determinación de interacciones con colectores xantato fue investigada por Allison <sup>14</sup>, que demostró que existe correlación entre el potencial de reposo del mineral y las especies activas de colector (metal xantato ó dixantógeno) encontrado en la superficie del mineral. Ackerman<sup>(25)</sup> y colaboradores demostraron que la reacción (7) también existe correlación con mineral del tipo conductor, con semiconductores tipo polar mostrando xantato metálico en la superfície del mineral mientras que los tipo no-polar muestran dixantógeno. Estos resultados pueden diferir dependiendo del potencial de reposo sobre el mineral.

# DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL JIG



Figura Nº 2. Diagrama esquemático representando algunos métodos gravitacionales.

## 2.2. COLECTORES PARA MINERALES SULFURADOS

# 2.2.1. Principios de los colectores

Los colectores son compuestos orgánicos que convierten a los minerales seleccionados en repelentes al agua por la adición de moléculas o iones sobre la superficie mineral, reduciendo la estabilidad de la capa hidratada que separa la superficie mineral de la burbuja de aire, hasta un nivel tal que la adhesión de la partícula a la burbuja puede hacerse por contacto.

#### 2.2.2. Propiedades de los Colectores

Los colectores deben usarse en cantidades necesarias para formar una capa uniforme sobre la superficie de la partícula. La concentración a utilizar debe ser la adecuada para evitar incrementos de costo, además de flotar minerales no deseados.

La selectividad de un colector está en función de su cadena hidrocarbonada, esto implica que no se necesita aumentar la longitud de una cadena de un colector para tener una mayor selectividad, sino más bien aumentando la concentración del reactivo colector. Lo anterior es tomado como hipótesis de trabajo para esta tesis.

La longitud de una cadena está limitada desde dos hasta ocho átomos de carbono. Otra propiedad que afecta la solubilidad del colector es la estructura del mismo colector, ya que los colectores de cadenas ramificadas tienen mayor solubilidad que los de cadena recta<sup>(25)</sup>.

#### 2.2.3. FLOTACIÓN DE SULFUROS

Los sulfuros minerales se pueden flotar con iones colectores de cadena larga, los colectores que más se conocen son los del tipo sulfhidrilo, en los que el grupo contiene azufre bivalente. Los más ampliamente utilizados son los xantatos y los ditiofosfatos (colectores "aerofloat").

Los colectores xantatos se preparan haciendo reaccionar un hidróxido alcalino, un alcohol y un disulfuro de carbón:

$$ROH + CS_2 + KOH = RO \cdot CS \cdot SK + H_2O$$
 (8)

donde: R = Grupo hidrocarbonado, conteniendo hasta 6 átomos de carbono.



S Me

donde : R = Cadena hidrocarbonada Me= Elemento metal

Los sulfuros en general, despliegan buena conductividad electrónica y de está manera se puede llevar a cabo un proceso anódico y catódico en las superficies.

Por lo tanto los procesos corrosivos juegan un papel importante en el comportamiento de estos minerales. Salami y Nixon<sup>(6)</sup> sugirieron que la interacción colector-superficie de sulfuro procede por un mecanismo de potencial mixto, involucrando las etapas siguientes:

- a) Oxidación anódica del colector para formar especies hidrofóbicas en la superficie.
- b) Reducción catódico del oxígeno

La ecuación 9 muestra este mecanismo, involucrando la oxidación del xantato o sulfuro y dixantógeno.

$$2ROCS_{2} + 1/2O_{1} + 2H^{+} \rightarrow ROCS_{2} - S_{2}COR + H_{2}O \qquad (9)$$

Este mecanismo puede ser catalizado en una superficie conductora a través de pasos electroquímicos separados, como se muestra en la ecuación (10) y (11).

> $2ROC_{2}^{-} \rightarrow ROCS_{2}^{-} - S_{2}COR + 2e^{-}$ (10)  $\frac{l_{2}^{\prime}O_{1} + 2H^{*} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}O}{(11)}$ (11)  $2ROCS_{2}^{-} + \frac{l_{2}^{\prime}O_{2}}{(2} + 2H^{*} \rightarrow ROCS_{2}^{-} - S_{2}COR + H_{2}O$

Estos mecanismos han sido soportados por investigaciones, las cuales han demostrado la importancia que tiene el oxígeno en la flotación. El concepto de potencial mixto permite la comprensión de la acción del colector en términos electroquímicos bien establecidos. En este trabajo se estudiaron estos mecanismos a partir de la técnica potenciodinámica.

# 2.3. COLECTORES TIPO XANTATO

#### 2.3.1. Historia de los xantatos

El nombre xantato se adoptó de la palabra griega Xanthos, que significa amarillo, aplicado al color de la sal insoluble xantato cuproso.

Las sales metálicas alcalinas, cuando son puras, son de color amarillo pálido cercano al blanco. Estos fueron descubiertos por Zeise en 1822, y fueron en un principio una curiosidad de Laboratorio.

En los primeros años de nuestro Siglo, se usaron sus derivados para el curado y vulcanización de la goma de caucho y como fungicidas. Un uso importante de la reacción de xantación se desarrolló cuando el xantato de celulosa se usó como intermediario de la preparación de Rayón.

Otro uso mayor de los xantatos vino con el descubrimiento en 1923 y el posterior registro en la oficina de patentes, por parte de Cornelius Keller para la flotación de minerales de sulfuros metálicos pesados.

Los xantatos no son los primeros colectores orgánicos, pero se encuentran entre los primeros colectores orgánicos solubles en agua. Además posen poder colector para todos los sulfuros, así como su relativo bajo costo. El consumo mundial no comunista de xantatos se estima mayor a las 52000 toneladas hasta 1980.

#### 2.3.2. Nomenclatura y Estructura

Los xantatos comerciales son sales metálicas alcalinas de ésteres monoalquil de ácidos ditiocarbónicos, los cuales presentan la siguiente fórmula:

> ROCSX || S

donde : R es el grupo alquil

X representa al metal alcalino

A estos también se les refiere como xantogenatos, por ejemplo, el xantato etílico de sodio se puede llamar xantogenato etílico de sodio. De acuerdo al Chemical Abstracs (CA) el índice del volumen 66 al volumen 85 no los clasifica como ácidos xánticos y xantatos pero los clasifica como ácidos carbonoditioicos, etc.

Los xantatos han sido usados por la industria minera por casi 60 años, se preparan a partir de un alcohol apropiado, disulfuro de carbono y un hidróxido de metal alcalino a través de la siguiente reacción:

$$C_2HC_5OH + NaOH \rightarrow C_2H_5ONa + H_2C$$

C2H5OC --- NaS

(12)

S

La parte fundamental de la reacción en la preparación de xantatos se basa en el disulfuro de carbono con el hidróxido alcalino, obteniéndose:

$$3CS_1 + 6NaOH \rightarrow 2Na_2CS_1 + Na_2CO_1 + 3H_2O$$
 (13)

Los xantatos comercialmente disponibles se obtienen en forma de polvos, pellets ó como concentrados en solución acuosa. La estructura de los xantatos que se utilizaron en el presente trabajo son los siguientes:

Xantato Isobutílico de Sodio

C₅H₀OS₂Na

нннн S H - C - C - C - C - O - C н нн н S - Na

Xantato Isopropílico de Sodio

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OS<sub>2</sub>Na

Xantato Etílico de Potasio

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>K



El anión consiste de un radical no-polar de hidrocarburo y un grupo polar conectado. Se asume que el xantato es adsorbido sobre la superficie del mineral sulfurado debido a fuerzas químicas entre el grupo polar y la superficie resultando en xantatos insolubles del metal fuertemente hidrofóbico, dando: xantato etílico de plomo, xantato isopropílico de plomo y xantato isobutílico de plomo.

# 2.3.3. Propiedades de los Xantatos

Los xantatos son sales de ácidos fuertes pero relativamente inestables. La constante de disociación para el xantato etílico de sodio<sup>17,61</sup> se reporta como 2.0 -3.0x10<sup>-2</sup>M ó 1.82 - 3.4x10<sup>-3</sup>M.

Las sales de metales alcalinos son relativamente estables, cuando se calientan se descomponen para formar gases combustibles, como sulfuro carbónico, disulfuro carbónico, mercaptanos, sulfuros y disulfuros orgánicos. Los xantatos son solubles en agua, acetona, alcoholes, pirídina y acetonitrilo, y son relativamente insolubles en hidrocarburos y éteres. Las solubilidades en agua de los xantatos disponibles comercialmente se presentan en la tabla 3.

Xantatos	Solubilidad en porciento en peso				
an an ann an an Anna a	0°C	10°C	20°C	35°C	Referencia
Etilico de sodio	40.8	46.0	52.0		9
Isopropilico de sodio	12.1			37.9	10
	24.5	27.3	30.5		9
	24.0	27.5	31.0	37.5	11
Isobutilico de sodio	11.2			33.4	10
	46.2	48.2	50.5		9
Amilico de potasio	28.4			53,5	10
	16.9	26.0	35.0		9
	28.5	39.0	45.6	52.5	11

Tabla No. 3 Solubilidad de Xantatos en Agua.

2.4. Propiedades del Mineral de Galena.

2.4.1 Propiedades físico-químicas de la galena.

El mineral de galena es la mena más importante y más ampliamente distribuida de plomo. Se encuentra en vetas frecuentemente con esfalerita, pirita, calcopirita, tetraédrita y minerales de ganga, tales como cuarzo, calcita, dolomita, barita y fluorita. También en pegmatitas y como cuerpos de reemplazamiento en rocas dolomíticas, y de piedra caliza, con granates, feldespatos, piroxeno, rodonita y biotita. Frecuentemente contiene hasta 0.5% Ag y es fuente importante de este metal.

La densidad relativa del PbS es de 7.4 - 7.6 g/cc, con un 86.6% de plomo y 13.4% de azufre.

Los átomos de plomo y de azufre tienen el arreglo del sulfuro de sodio, cada átomo de plomo tiene seis átomos de azufre vecinos a una distancia de 2.9 A y 12 átomos vecinos de plomo a 4.19A. El sulfuro de plomo tiene un arreglo cristalográfico cúbico con a°=5.92A. Cada plomo tiene un total de 1.38 enlaces covalentes con el azufre y 1.2 enlaces covalentes con el plomo. El sulfuro de plomo también cuenta con un intervalo perceptible de estequiometría lo cual indica que se puede preparar sulfuro de plomo rico en plomo ó en azufre. El diagrama de fases de la galena fue determinado por Bloem y Kröger <sup>(15)</sup> al preparar sulfuro de plomo de estequiometría variable.

El sulfuro de plomo es un semiconductor, Frey<sup>(16)</sup> llegó a medir la resistividad eléctrica del sulfuro de plomo sintético, obteniendo una relación del tipo:

 $\rho = 0.00258(1+0.00895T + 0.00002T)$  ohm cm (14)

donde : T es la temperatura en grados centígrados.

Mientras que Reichenheim y Koeniberger <sup>(17)</sup> obtuvieron para la galena la siguiente relación:

 $\rho = 0.00242(1+0.00524T)$  ohm cm (15)

Las imperfecciones de la red cristalina de la galena, los defectos dentro del sólido, defectos en la superficie y la variación de la estequiometría, dan como resultado un comportamiento diferente de potencial químico sobre su superficie. Szeglowski<sup>(18)</sup> mostró esta irregularidad de potencial mediante el uso de un electrodo de microsonda, Plaksin y Shafeev<sup>(19)</sup> encontraron que las fisuras, hoyos y huecos sobre la superficie de la galena tendían a ser anódicos y los bordes junto con las proyecciones tendían a ser catódicos.

# 2.5 Reacciones entre Galena y Xantatos

2.5.1 Características de Adsorción.

Los métodos electroquímicos acerca de las reacciones involucrando una superficie de electrodo, fueron estudiadas por investigaciones de minerales sulfurados en un medio acuoso y de interacciones con colectores tiol (xantatos). El estudio más importante respecto a esto es la transformación de la superficie de un mineral sulfurado de hidrofílica/hidrofóbica, comprendiendo una reacción electroquímica; la etapa catódica, usualmente referida a la reducción de oxígeno y la etapa anódica involucrando la oxidación del colector. Las reacciones anódicas comprenden a las reacciones (4, 5 y 6) mencionadas anteriormente.

Estas investigaciones fueron estudiadas por Woods<sup>(12)</sup> confirmando las observaciones de Tolun y Kitchener<sup>(13)</sup>, observando que cuando el potencial de un electrodo de galena era elevado lo suficiente para atraer el contacto de una burbuja, fluía una corriente anódica. Concluyeron que la interacción entre galena y el xantato procede en tres etapas, cada etapa a potenciales mayores. La primera etapa ocurre a potenciales menos a -0.2V Vs NEH. Woods mencionó que ésta era una adsorción de un ión xantato sin transferencia de carga.

La segunda etapa ocurre a valores de -0.1 y 0.2V Vs NEH, de acuerdo con la ecuación (4), donde se producen contactos de burbujas débiles.

La ecuación (5) representa la tercera etapa donde se obtienen contactos fuertes de burbuja a potenciales superiores de 0.2V.

# 2.5.2. Propiedades de la influencia del xantato quimiadsorbido sobre la superficie.

Gardner y Woods<sup>(14)</sup> determinaron ángulos de contacto sobre electrodos de galena en presencia de xantatos: metil, etil y butil en regiones de potencial quimiadsorbido, bajo concidiciones de multicapas de productos de oxidación presentes. La figura 3 representa un voltamograma de estos xantatos. Los picos anódicos elevados corresponden a los procesos de quimiadsorción, seguidos de altos potenciales por un incremento en la corriente debido al desarrollo de una fase de xantato de plomo a dixantogeno, en la parte inferior de está gráfica se muestran ángulos de contacto para

xantatos metil, etil y butil con respecto al potencial reportado también por Gardner y Woods. Los resultados de la monocapa son presentados para ángulos de 20°, 50°, 70° para metil, etil y butil respectivamente. Estos ángulos de contacto representan valores de 50, 60 y 74° para multicapas de xantato de plomo, asumiendo que el último es seguido por el valor máximo para sulfuros en presencia de xantatos.

Inicialmente se estudió por espectro-infrarojo de la capa de xantato etílico sobre PbS, donde es interpretada por Poling y Leja<sup>(15)</sup> en términos de especies adsorbidas con plomo a xantato en un radio de 1:1. Es razonable asumir que la especie de la capa quimiadsorbida es identificada para estudios electroquímicos, correlacionando los datos de Gardner y Woods.



Figura 3. Electrodos de galena en una solución de pH 9.2

conteniendo 1000 ppm de xantato etilico de potasio: (a) Voltamograma cíclico a 4mV/s por 30 s. (b) Medición de ángulo de contacto tomando valores de potenciales para 30 seg. Las líneas verticales son potenciales reversibles, E, para el par xantato/dixantogeno<sup>(20)</sup>.
# 2.5.3 Dependencia del potencial de flotación de galena con colectores xantatos.

Gardner y Woods<sup>(16,17)</sup> aplicaron estudios a un sistema consistente de un electrodo de galena para determinar el potencial limite de flotación de galena con colectores xantatos. Los valores de 0.06 y 0.0V fueron obtenidos para xantatos etil y butil respectivamente, esto se muestra en la figura 3. Estos potenciales corresponden respectivamente a los ángulos de contacto de 40° y 55°, y dependen de la presencia de una monocapa de xantato sobre la superficie del mineral. Por lo tanto la presencia del xantato quimiadsorbido es suficiente para que ocurra la flotación eficiente.

Guy y Trahar<sup>(18,19]</sup> estudiaron la flotación de la galena con xantato etílico en función del potencial, usando un sistema previo desarrollado para calcocita. El fundamento del potencial dependiente de la flotación varía con el modo de pretratamiento del mineral. En la figura 4 la flotación es eficiente en la región de altos potenciales, donde el xantato de plomo puede formarse por la reacción con galena y dixantogeno producido por la reacción (5). Sin embargo a potenciales límite, más alto es observada la flotación, Guy y Trahar, fundamentan esta flotación en un margen de correlación con el potencial esperado para la reacción

 $PbX_{2} + 2H_{2}O \rightarrow HPbO_{2}^{-} + X_{2} + 3H^{+} + 2e^{-}$ (16)

 $PbX, +2H, O \rightarrow Pb(OH), +X, +2H^{+}+2e^{-}$ (17)

La superfície consiste de dixantogeno sobre PbS debldo a la fuerte hidrofobicidad. La oxidación de galena en solución acuosa ocurre en alguna región del potencial de las reacciones (16) y(17)

la oxidación de la superficie del mineral es causada por la inhibición de la flotación a altos potenciales.



Figura Nº4. Voltamograma ciclico a 5mV/s para electrodos de galena en una solución de pH 9.2 conteniendo 1E-2M de xantato etílico<sup>(21)</sup>.



Figura Nº5 La densidad de corriente y la recuperación de la galena está en función del potencial en presencia del xantato etílico después de la preparación en un medio oxido-reducción<sup>(22)</sup>.

De las investigaciones efectuadas con el objeto de identificar las especies formadas entre galena y el xantato surgen las siguientes conclusiones:

a) El potencial dependiente de la flotación varia de acuerdo al pretratamiento que se le da al mineral.

b) Los diferentes estudios aplicados a las investigaciones de xantato-galena, definen que existe una monocapa de xantato sobre la superficie del mineral, y esto es suficiente para que el mineral flote.

c) Los potenciales que se presentan para que el mineral flote son suficientemente elevados, y están en función del tratamiento del mineral y la técnica utilizada.

d) A mayor cadena hidrocarbonada mayor es el poder colector que tienen los diferentes xantatos. Esto es importante ya que para tener una mayor selectividad no necesitamos aumentar la concentración de un reactivo sino su cadena hidrocarbonada.

e) Los estudios relacionados a cadenas hidrocarbonadas aun no es bastante extenso, por lo que en el presente trabajo se pretende dar un panorama más amplio respecto a los colectores xantato de diferentes cadenas hidrocarbonadas.

f) Suponemos que la especie quimiadsorbida que se forma en ambos reactivos siempre va estar constituída por la oxidación del xantato a dixantogeno. El comportamiento que presentan en los mecanismos de reacción pueden ser iguales y/o diferentes dependiendo del pretratamiento que se de al mineral, así como potenciales diferentes.

# CAPITULO III

#### 3.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1.1. Desarrollo experimental para la técnica potenciodinámica.

Existen diferentes métodos electroquímicos para el estudio de adsorción en las reacciones de electrodo entre los cuales podemos mencionar electroanálisis, tensión superficial, capacidad diferencial, pseudocapacidad, potenciostático, galvanostático, voltamétrico y disco rotarorio. La técnica utilizada en la presente experimentación fue la potenciodinámica la cual consiste en mantener el potencial del electrodo de trabajo constante y registrar la intensidad de corriente corrrespondiente en función del tiempo.

El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidadpotencial, está constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior, incluido en el potenciostato de medida. El sistema electródico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en un celda y conectados al circuito exterior de polarización.

El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo (electrodo de galena) y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia (electrodo de calomelanos). Sin embargo a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo, (electrodo de grafito). La figura 6 muestra el sistema de tres electrodos.

En el curso del proceso electródico, es decir, con el paso de corriente, la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar comprende la caída de potencial debida al paso de corriente por la disolución de acuerdo con la ley de Ohm. Está caída óhmica de potencial depende de la resistencia R de la disolución entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Representamos por V la diferencia de potencial exterior que da lugar al paso de una corriente I, se puede escribir de la siguiente forma.

$$V = E_T - E_A - IR$$
(18)

donde :  $E_T$  y  $E_A$  son los potenciales de los electrodos de trabajo y auxiliar, respectivamente e IR es la caída óhmica de potencial entre ambos electrodos.





Técnica utilizada en la determinación del potencial de reposo

Para determinar el potencial de reposo se prepararon soluciones a las condiciones ya establecidas, y se conectaron a un circuito con el electrodo de trabajo y un el electrodo de referencia (calomelanos) a través de un multimetro. Se mide el potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo. Obteniéndose el parámetro de estabilidad del electrodo de trabajo en un tiempo de 3 minutos, para cada una de las pruebas.

Técnica utilizada en la determinación del potencial de flotación.

Para determinar el potencial de flotación se prepararon soluciones a las condiciones ya establecidas, y se conectaron a un circuito con el electrodo de trabajo y un el electrodo de referencia (calomelanos) a través de un multimetro. Este circuito es montado en la celda de flotación, obteniéndose el potencial de flotación en cada una de la pruebas de flotación.

Técnica utilizada en las pruebas de flotación

Las pruebas de flotación fueron hechas para cada reactivo colector utilizado en las pruebas anteriores a tres diferentes concentraciones. En estas pruebas el pH, la cantidad de espumante y la cantidad de mineral se mantienen constantes. Obténidose recuperaciones a diferentes intervalos de tiempo.

Construcción de un electrodo de galena.

El electrodo de trabajo fue construido a partir de un mineral de galena pura, el cual fue cortado con un disco de diamante hasta obtener un cubo de 1cm<sup>2</sup>. El contacto del electrodo se realizó uniendo un alambre de cobre al mineral por medio de una pintura de grafito, y finalmente montados en una resina no conductora de colada fría, como se muestra en la Figura 5.

I





Condiciones de trabajo

Las condiciones que se utilizaron para llevar acabo las curvas potencial intensidad son las siguientes:

COLECTOR	CONCENTRACIÓN	
Xantato Etílico de Potasio	$1 \times 10^{-2}$ , $1 \times 10^{-3}$ , $1 \times 10^{-4}$ M	
Xantato Isopropílico de Sodio	$1 \times 10^{-2}$ , $1 \times 10^{-3}$ , $1 \times 10^{-4}$ M	
Xantato Isobutílico de Sodio	$1 \times 10^{-2}$ , $1 \times 10^{-3}$ , $1 \times 10^{-4}$ M	

Con una velocidad de barrido de 1mV/seg, y un tiempo de •estabilidad de 3 min., y una agitación media.

Las soluciones se prepararon a partir de una solución buffer de borato de sodio/ácido bórico a un pH=9.1 para cada una de las concentraciones ya mencionadas.

3.1.2 Metodología para la técnica potenciodinámica.

- 1. Se prepara la solución buffer de 500 ml para cada reactivo y concentración
- 2. Se conectan los electrodos de referencia y de trabajo en la celda como se muestra en la figura 6.
- 3. Después de cada prueba se limpia el electrodo de trabajo con una lija 600 y se enjuaga con acetona.
- 4. Una vez montado el equipo se lleva a cabo la prueba aplicando una descarga de voltaje de 1mV/seg.
- Se registran los valores de potencial-intensidad para poder realizar estas gráficas.

# 3.1.3 Desarrollo experimental para determinar el potencial de flotación.

Para determinar el potencial de flotación se utilizó un dispositivo especial, que fue adaptado a la celda de flotación. En este dispositivo actúan los electrodos de referencia (calomelanos y grafito) y el electrodo de trabajo (electrodo de galena). El electrodo de galena simula la acción que tienen las partículas de mineral dentro de la celda de flotación y es conectado con el electrodo de referencia para cerrar el circuito y de esta manera medir el potencial con un multímetro.

El dispositivo consta de una caja de acrílico con orificios en su parte inferior de 1/16 plg. de diámetro por la cual entra en la solución que se encuentra en la celda de flotación y sin permitir la entra de partículas de mineral las cuales pueden modificar las lecturas, en la parte superior del dispositivo se tienen dos orificios de ½ y ¼ de pulgada de diámetro por donde entran el electrodo de referencia y el de galena respectivamente. Electrodo de Galena



Figura Nº8 Dispositivo utilizado para medir el potencial de flotación dentro de una celda de flotación.





Condiciones de trabajo.

Las soluciones se prepararon bajo las mismas condiciones utilizadas para las curvas potencial-intensidad, pero para un volumen de 820 ml para cada prueba y con 272 gr de mineral para tener una concentración de 25% de sólidos en peso.

El mineral que se utilizo es de galena con una ley en plomo de aproximadamente 23%, donado por Industrial Minera México, Taxco, Gro.

El espumante utilizado corresponde a Hercomin A-06 el cual consiste de alcoholes alifáticos secundarios de cadena abierta y ramificados con 6 a 8 átomos de carbono o algunas veces de alcoholes primarios y secundarios mezclados. Es un líquido incoloro de olor picante, soluble en disolventes orgánicos, poco miscible en agua. La concentración utilizada corresponde a 0.2 ml. Antes de efectuar las flotaciones se, realizaron pruebas de estabilidad de espumantes con el objeto de seleccionar la concentración y tipo de espumante más adecuado en cuanto a selectividad del mineral se refiere. Dando como resultado el Hercomin A-06 a la concentración ya mencionada, con un tiempo de acondicionamiento de 2 minutos.

El pH utilizado fue de 9.1en todas las pruebas. La velodidad de agitación de para la celda de flotación fue de 2100 rpm.

### 3.1.4 Metodología para la determinación del potencial de flotación.

- 1. Se prepara la solución buffer de 820 ml para cada reactivo y concentración.
- 2. Se pesa el mineral de galena (272 gr.)
- 3. Se realiza la conexión del dispositivo de electrodos dentro de la celda de flotación.
- Se realiza una mezcla con la solución del electrolito y el mineral, dando un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos.
- 5. Al minuto 3 se agrega la concentración del espumante y se dan los 2 minutos restantes para el acondicionamiento del mismo.
- 6. Una vez acondicionado el mineral se lleva a cabo la recuperación del mineral a los siguientes tiempos: 15 seg.,
  30 seg., 45 seg., 1 min., 3 min. y 5 min., para cada una de las pruebas.
- 7. Se filtran los concentrados y se meten a la estufa para su secado total.
- 8. Se pesan los concentrados una vez secados y se realiza la cuantificación del concentrado colectado.
- Se realiza un muestreo de cada uno de los concentrados para tomar una muestra representativa para ser analizados por vía húmeda.

- 10. La preparación de la muestra se llevo a cabo dela siguiente forma:
  - a) Tomar una muestra del concentrado previamente pulverizado de 0.1 gr.
  - b) Colocar en un vaso de pp y agregar 20 ml de solución de ataque base Cu, consistente en: 120 gr de ácido tartárico + 500 ml de HNO<sub>3</sub> + 500 ml H<sub>2</sub>O destilada.
  - c) Poner en baño María durante 4 o 5 hrs. a una temperatura de 27°C
  - d) Filtrar la muestra y aforar a 250 ml.
  - e) Tomar una alicuota de 10 ml. y aforar a 100 ml.
  - f) Muestra lista para ser leída por espectrometro de flama.

# CAPITULO IV

4.1 Resultados Experimentales y Discusión

4.1.1. Resultados de la técnica potenciodinámica.

Las experimentaciones para estos estudios fueron basados en el comportamiento electroquímico que presentan los colectores tipo xantato aumentando su cadena hidrocarbonada en un mineral de galena.

Tabla Nº4

Potencial de Reposo para la Galena			
Concentración.	X.E.K.	X.Isopropil.Na	X.Isobutil.Na
1 E -4 M	-127 mV	-129 mV	-109 mV
1 E -3 M	-121 mV	-153 mV	-123 mV
1 E -2 M	-112 mV	-200 mV	-189 mV

En la tabla Nº4. se muestran los potenciales de reposo que presento el electrodo de galena en cada una de las pruebas realizadas, con un tiempo de estabilidad de 3 minutos. Donde se tiene un intervalo de -112 hasta -200mV, en una solución buffer a pH de 9.1

Tabla Nº 5

Potencial de Reposo para la Galena con Xantato			
Concentración.	X.E.K.	X.lsopropil.Na	X.Isobutil.Na
1 E -4 M	-205 mV	-218 mV	-227 mV
1 E -3 M	-215 mV	-230 mV	-284 mV
1 E -2 M	-275 mV	-363 mV	-343 mV

En la tabla 5 se muestra el potencial de reposo para el electrodo de galena a sus diferentes concentraciones y reactivos. Dando un tiempo de acondicionamiento para los reactivos de 3 minutos y posteriormente se da inicio a la prueba potencialintensidad.

En este primer comportamiento podemos observar que el potencial se hace más catódico conforme aumentamos la concentración para cada uno de los reactivos. También cabe señalar que manteniendo la concentración constante y aumentando la cadena hidrocarbonada, el potencial se incrementa y este potencial también se incrementa conforme se aumenta la concentración.

En la Gráfica Nº1 representada en barras el potencial de reposo de los tres reactivos siguientes:

X.E.K: Xantato Etílico de Potasio

X.Is.Na: Xantato Isopropilico de Sodio

X. Ib.Na: Xantato Isobutílico de Sodio

En esta gráfica de barras se representa el potencial de reposo de los diferentes xantatos ya mencionados en orden creciente de su cadena hidrocarbonada de izquierda a derecha. La tabla de barras muestra el incremento del potencial conforme se aumenta la concentración, y de igual forma cuando se incrementa la longitud de la cadena hidrocarbonada.



Colectores Tipo Xantato en Función de la Concentración

Ş.

Las gráficas 2, 3 y 4 representan las curvas potencial-log intensidad para los tres reactivos diferentes en función de su concentración.

Gráfico Nº2. Xantato etílico de potasio Gráfico Nº3 Xantato Isopropílico de sodio Gráfico Nº.4 Xantato Isobutílico de sodio

Las gráficas 5, 6 y 7 representan las curvas potencialintensidad para las tres concentraciones en función de su cadena hidrocarbona.

> Gráfico Nº.5 Concentración 1E-4 Gráfico Nº6 Concentración 1E-3 Gráfico Nº7 Concentración 1E-2

### XANTATO ETÍLICO DE POTASIO



Gráfico Noº 2. Cura E-log I de la oxidación anódica del xantato etílico de potasio sobre la galena en una solución reguladora de borato pH 9.1

St

### XANTATO ISOPROPÍLICO DE SODIO



Gráfica Nº3 Curvas E-log I de la oxidación anódica del xantato isopropífico de sodio sobre la galena en una solución reguladora de borato a pH 9.1

52

-----

### XANTATO ISOBUTÍLICO DE SODIO



Gráfico Nº4 Curvas E-log I de la oxidación anódica del xantato isobutílico de sodio sobre la galena en una solución reguladora de borato pH 9.1

ដ

Concentración 1E-4 M



Densidad de Corriente (microA)

Gráfica Nº5. Comparación entre las curvas E-log I de la oxidación anódica de las diferentes cadenas hidrocarbonadas del xantato a una concentración de 1E-4 M sobre la galena en una solución reguladora de borato a pH 9.1

š





Densidad de Corriente (microA)

Gráfico Nº6 Comparación entre las curvas E-log I de la oxidación anódica de las diferentes cadenas hidrocarbonadas del xantato a una concentración de 1E-4 M sobre la galena en una solución reguladora de borato a un pH 9.1

SS

•







Gráfica Nº7 Comparación entre las curvas E-log I de la oxidación anódica de las diferentes cadenas hidrocarbonadas del xantato a una concentración de 1E-2 M sobre la galena en una solución reguladora de borato a pH 9.1

# 4.1.2. Discusión de los resultados de la oxidación anódica de los diferentes xantatos sobre la galena.

Como primera observación se tienen que a medida que se incrementa la concentración de los colectores, los valores de potencial se hace más catódicos para cada reactivo.

Para justificar este fenómeno, indicamos que existe la generación de una carga eléctrica sobre la superficie del electrodo de galena, esto es a través de la formación de iones de los colectores que forman sales insolubles las cuales son capaces de establecer dicha carga, este fenómeno se presenta entre el electrodo de galena y el xantato quimiadsorbido donde se forma el radical-xantato de plomo y dixantogeno, lográndose de está forma la oxidación anodica del sistema xantato-galena.

Investigaciones realizadas por Woods <sup>(22)</sup> y Tolun <sup>(23)</sup> presentan este comportamiento, así como la formación de las especies antes mencionadas.

Trabajos resientes en tesis<sup>(24)</sup> relacionadas con este estudio electroquímico de galena, han presentado dicho comportamiento. Donde únicamente cabe resaltar que los potenciales que se registran en este trabajo son mayores de -200 mV, pero presentan el mismo comportamiento de las investigaciones ya mencionadas. La comparación del potencial de reposo del electrodo de galena y el potencial de reposo en presencia del reactivo colector se presenta en la tabla Nº6.

Tabla Nº6.

Comparació	on de Potencia	l de Reposo (galer	na/xantatos)
Concentración.	X.E.K.	X.Is.Na	X.lb.Na
1 E -4 M	-127 mV	-129 mV	-109 mV
	-205 mV	-189 mV	-227 mV
1 E -3 M	-121 mV	-153 mV	-123 mV
	-215 mV	-230 mV	-284 mV
1 E -2 M	-112 mV	-200 mV	-189 mV
	-275 mV	-363 mV	-343 mV

Donde ⇒ X.E.K. : Xantato etílico de potasio

X.Ip. Na : Xantato Isopropilico de sodio

X.Ib. Na : Xantato Isobutílico de sodio

Las pendientes de Tafel experimentales en presencia del reactivo colector se muestran en la Tabla Nº7., las cuales son obtenidas de las curvas potencial intensidad.

Tabla Nº.7 Pendiente de Tafel ba (mV/dec)

Concentración Molar					
Gráfica	Tipo de Xantato	1E-4	1E-3	1E-2	ba Promedio
2	X.Etilico.K.	160	120	120	133.33
3	X.Isopropílico.Na	150	130	100	126.66
4	X.Isobutílico.Na	200	150	135	161.33

De donde se derivan los siguientes orden de reacción para cada tipo de xantato .

Para obtener el orden de reacción se seleccionaron el potencial de 0 mV, donde esté potencial nos representó un corte a través de las 3 concentraciones para cada reactivo.

Orden de reacción	
X.Etilico.K.	1.1773
X.Isopropílico.Na	1.3700
X.Isobutílico.Na	1.5424

Por lo tanto se puede observar que el orden de reacción también se incrementa conforme se incrementa la cadena hidrocarbonada.

Las gráficas 8, 9 y 10 muestran el orden de reacción para cada reactivo.

En base a los parámetros cinéticos obtenidos y a la postulación de la formación posible de una especie intermedia adsorbida, se propone los siguientes mecanismos de reacción para cada uno de los xantatos, tratando estos resultados con consideraciones base Temkin.

### XANTATO ETÍLICO DE POTASIO



Gráfica Nº8 Orden de Reacción para el Xantato Etílico de Potasio

6

.



### XANTATO ISOBUTÍLICO DE SODIO

Gráfico Nº10 Orden de reacción para el xantato isobutílico de sodio

100 ++ 1 441 111 ŝ DENSIDAD DE CORRIENTE (microA) 10 1 1 1 1 1.00E-02 1.00E-04 1.00E-03 1.00E-01 1.00E + 00 CONCENTRACIÓN (M)

Gráfica Nº9 Orden de reacción para el xantato isopropílico de sodio.

52

## XANTATO ISOPROPÍLICO DE SODIO

#### Mecanismos de Reacción

## a) XANTATO ETÍLICO DE POTASIO

La isoterma de Temkin se basa en la suposición de que la entalpía libre de adsorción varía linealmente con el recubrimiento. Para el mecanismo de la galena con el Xantato Etílico de Potasio se propone el siguiente mecanismo:

$$\frac{1}{2} \operatorname{PbS} + X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} (\operatorname{PbSX}_{2}^{-})_{ab} + 1e^{-}$$
(a)

$$\frac{1}{2} (PbSX_{2}^{-})_{abk} + X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} PbX_{2} + \frac{1}{2} X_{(K)_{2}} + \frac{1}{2} S^{*} + 1e^{-}$$
 (b)

$$\frac{1}{2}$$
 PbS+2X<sup>-</sup>  $\Leftrightarrow \frac{1}{2}$  PbX<sub>2</sub> +  $\frac{1}{2}$  X<sub>(K)2</sub> +  $\frac{1}{2}$  S<sup>\*</sup> + 2e<sup>-</sup> (c)

En la reacción química X representa al xantato y  $X_{(\kappa)2}$  representa el dixantogeno etílico de potasio.

Donde las condiciones de reacción son las siguientes:

Para valores de 
$$0.2 \le \theta \le 0.8$$
  
 $v_1 = k_{ov_1}^* [X^-] \exp(-\beta_1 g \theta) \exp(\beta_1 \frac{FE}{RT})$  (19)  
 $v_{-1} = k_{nd_1}^* \exp[(1 - \beta_1) g \theta] \exp[-(1 - \beta_1) \frac{FE}{RT}]$  (20)

$$v_{j} = k_{av_{i}} \exp(2\beta_{j}g\theta)$$
(21)

$$\nu_{-3} = k_{ind_1} [X_2] \exp[-(1 - \beta_3)g\theta]$$
(22)

Suponiendo que la etapa (c) es una reacción de equilibrio y la etapa (a) es la etapa determinante de la velocidad, se tiene que la ecuación (21) y (22) son iguales.

Para valores intermedios de y aplicando la aproximación de Temkin tenemos que:

$$\exp(-g\theta) = \frac{k_{o_1}}{k_{red}} [X_2] \exp(\beta_1 g\theta)$$
(23)

Como la etapa determinante de la velocidad es (a), sustituimos la ecuación (5) en la ecuación (1) obteniendo :

$$\nu_{1} = k_{int}^{*} \left[ X^{-} \right]^{2} \exp(-\beta_{1}g\theta) \exp(\beta_{1}FE/RT)$$

$$\nu_{1} = k_{int}^{*} \left[ X^{-} \right]^{2} \exp\left[ \frac{k_{int_{1}}^{*}}{k_{ind_{1}}^{*}} \left[ X_{2} \right] \exp(\beta_{3}g\theta) \right]^{\mu_{1}} \exp\left( \frac{\beta_{1}FE}/RT \right)$$

$$\nu_{1} = k_{int_{1}}^{*} \left( \frac{k_{int_{1}}^{*}}{k_{ind_{1}}^{*}} \exp(\beta_{3}g\theta) \right)^{\mu_{1}} \exp\left( \frac{\beta_{1}FE}/RT \right)$$
Denote the second seco

Por lo tanto para potenciales sufientemente negativos

$$y = 2Fk_{av_1} \left[ X^{-} \right]^2 \left( \frac{k_{av_1}}{k_{rrd_1} \left[ X_{2} \right]} \exp(\beta_3 g \theta) \right)^{\beta_1} \exp\left( \frac{\beta_1 FE}{RT} \right)$$
  
Si  $\beta_2 = 0.5$ 

 $b_a = (\partial \log E / \partial \log J) x^{-} = 2.303 \frac{RT}{\beta F} = 120 \text{ mV}$  $(\partial \log J / \partial \log [X^{-}]) E = 0.5$ 

## b) XANTATO ISOPROPILÍCO DE SODIO

La isoterma de Temkin se basa en la suposición de que la entalpía libre de adsorción varia linealmente con el recubrimiento. Para el mecanismo de la galena con el Xantato Isopropílico de Sodio se propone el siguiente mecanismo.

$$\frac{1/2}{2} PbS + X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} (PbSX_{2}^{-})_{atb} + 1e^{-} \qquad (d)$$

$$\frac{1}{2} (PbSX_{2}^{-})_{adb} + X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} PbX_{2} + \frac{1}{2} X_{(1p)_{2}} + \frac{1}{2} S^{+} + 1e^{-} \qquad (e)$$

$$\frac{1}{2} PbS + 2X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} PbX_{2} + \frac{1}{2} X_{(1p)_{2}} + \frac{1}{2} S^{+} + 2e^{-} \qquad (f)$$

En la reacción química X<sup>-</sup> representa al xantato y  $X_{(lp)2}$  representa el dixantogeno etílico de potasio. Donde las condiciones de reacción son las siguientes:

Para valores de 
$$0.2 \le \theta \le 0.8$$
  
 $v_1 = k_{av_1} [X^-] \exp(-\beta_1 g \theta) \exp(\beta_1 \frac{FE}{RT})$  (24)  
 $v_{-1} = k_{nd_1} \exp[(1 - \beta_1)g \theta] \exp[-(1 - \beta_1) \frac{FE}{RT}]$  (25)  
 $v_3 = k_{av_1} \exp(2\beta_1 g \theta)$  (26)

$$v_{-3} = k_{ixd_1} \left[ X_{(1s)2} \right] \exp[-(1 - \beta_3)g\theta]$$
(27)

Suponiendo que la etapa (f) es una reacción de equilibrio y la etapa (d) es la etapa determinante de la velocidad, se tiene que la ecuación (26) y (27) son iguales.

Para valores intermedios de y aplicando la aproximación de Temkin tenemos que:

$$\exp(-g\theta) = \frac{k_{oij}}{k_{ind_i}} \left[ X_{(li)2} \right] \exp(\beta_3 g\theta)$$
(28)

Como la etapa determinante de la velocidad es (f), sustituimos la ecuación (28) en la ecuación (24) obteniendo :

$$v_{1} = k_{ov_{1}}^{*} \left[ X^{-} \right]^{2} \exp(-\beta_{1}g\theta) \exp(\beta_{1}\frac{FE}{RT})$$

$$v_{1} = k_{ov_{1}}^{*} \left[ X^{-} \right]^{2} \exp\left[\frac{k_{ov_{1}}^{*}}{k_{nd_{1}}^{*}} \left[ X_{(h)2} \right] \exp(\beta_{3}g\theta) \right]^{\beta_{1}} \exp\left(\frac{\beta_{1}FE}{RT}\right)$$

$$v_{1} = k_{ov_{1}}^{*} \left(\frac{k_{ov_{1}}^{*}}{k_{nd_{1}}^{*} \left[ X_{(h)2} \right]} \exp(\beta_{3}g\theta) \right)^{\beta_{1}} \exp\left(\frac{\beta_{1}FE}{RT}\right)$$
Por lot anto para potenciales sufient emente negativos
$$j = 2Fk_{ov_{1}}^{*} \left[ X^{-} \right]^{2} \left(\frac{k_{ov_{1}}^{*}}{k_{1}^{*} \left[ X_{n} \right]} \exp(\beta_{3}g\theta) \right)^{\beta_{1}} \exp\left(\frac{\beta_{1}FE}{RT}\right)$$

$$J = 2F \kappa_{as_1} [X] \left[ \frac{1}{k_{red_1} [X_{(h)2}]} \exp(\beta_1 g \sigma) \right] \exp(\gamma / f$$
  
Si  $\beta_2 = 0.5$   
ba =  $(\partial \log E / \partial \log J) x^2 = 2.303 \frac{RT}{\beta F} = 120 \text{mV}$   
 $(\partial \log J / \partial \log [X^2]) E = 0.5$ 

### c) XANTATO ISOBUTÍLICO DE S SODIO

La isoterma de Temkin se basa en la suposición de que la entalpía libre de adsorción varia linealmente con el recubrimiento. Para el mecanismo de la galena con el Xantato Isobutílico de Sodio se propone el siguiente mecanismo:

$$\frac{1}{2} PbS + X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} (PbSX_{2}^{-})_{hh} + 1e^{-}$$
(g)  
$$\frac{1}{2} (PbSX_{2}^{-})_{alh} + X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} PbX_{1} + \frac{1}{2} X_{(lb)_{2}} + \frac{1}{2} S^{*} + 1e^{-}$$
(h)  
$$\frac{1}{2} PbS + 2X^{-} \Leftrightarrow \frac{1}{2} PbX_{1} + \frac{1}{2} X_{(lb)_{2}} + \frac{1}{2} S^{*} + 2e^{-}$$
(i)

En la reacción química X representa al xantato y  $X_{(1b)2}$  representa el dixantogeno etílico de potasio. Donde las condiciones de reacción son las siguientes:

Para valores de 
$$0.2 \le \theta \le 0.8$$
  
 $v_1 = k_{ev_1}^* [X^-] \exp(-\beta_1 g \theta) \exp(\beta_1 \frac{FE}{RT})$  (29)

$$v_{-1} = k_{nd} \exp[(1 - \beta_1)g\theta] \exp[-(1 - \beta_1)^{FE}/_{BT}]$$
(30)

$$v_{1} = k_{n_{1}} \exp(2\beta_{1}g\theta)$$
(31)

$$v_{-3} = k_{nd_1} \left[ X_{1(h)2} \right] \exp\left[ -(1 - \beta_3) g \theta \right]$$
(32)
Suponiendo que la etapa (i) es una reacción de equilibrio y la etapa (g) es la etapa determinante de la velocidad, se tiene que la ecuación (31) y (32) son iguales

$$. \exp(-g\theta) = \frac{k_{ax_3}}{k_{ind_3}} \left[ X_{(B)2} \right] \exp(\beta_3 g\theta)$$
(33)

Como la etapa determinante de la velocidad es (g), sustituimos la ecuación (33) en la ecuación (31) obteniendo :

$$\nu_{1} = k_{ar_{1}}^{*} \left[X^{-}\right]^{2} \exp(-\beta_{1}g\theta) \exp(\beta_{1}FE/RT)$$

$$\nu_{1} = k_{ar_{1}}^{*} \left[X^{-}\right]^{2} \exp\left[\frac{k_{or_{1}}}{k_{ord_{1}}}\left[X_{(lb)2}\right]\exp(\beta_{1}g\theta)\right]^{\beta_{1}} \exp\left(\frac{\beta_{1}FE}/RT\right)$$

$$\nu_{1} = k_{ar_{1}}^{*} \left(\frac{k_{or_{1}}}{k_{ord_{1}}}\left[X_{(lb)2}\right]\exp(\beta_{1}g\theta)\right)^{\beta_{1}} \exp\left(\frac{\beta_{1}FE}/RT\right)$$
(31)

Por lo tanto para potenciales sufientemente negativos

$$j = 2Fk_{av_1}^* [X^-]^2 \left( \frac{k_{av_1}}{k_{red_1}^* [X_{(1b)2}]} \exp(\beta_3 g\theta) \right)^{\mu_1} \exp\left( \frac{\beta_1 FE}{RT} \right)$$
  
Si  $\beta_2 = 0.5$   
ba =  $(\partial \log E / \partial \log J) x^- = 2.303 \frac{RT}{\beta F} = 120 \text{mV}$   
 $(\partial \log J / \partial \log [X^-]) E = 0.5$ 

Resumiendo los mecanismos de reacción :

Aditatus						
Tipo de Xantato	P. Tafe	el ba(mV).	Orden de Reacción			
	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico		
Etílico de Potasio	133.33	120	1.1	0.5		
Isopropílico de Sodio	126.66	120	1.3	0.5		
Isobutílico de Sodio	161.66	120	1.5	0.5		

Tabla Nº. 8 Pendientes y Orden de Reacción para los diferentes Xantatos

#### De donde se obtiene las siguientes desviaciones

I.	abia w 5. valores de des	viacion entre lo teori	co y lo experimental.
	Tipo de Xantato	P. Tafel ba(mV) .	Orden de Reacción
	Etílico de Potasio	13.33	0.6
	Isopropílico de Sodio	6,66	0.8
	Isobutílico de Sodio	41.66	1.0

Tabla Nº9. Valores de desviación entre lo teórico y lo experimental

Los mecanismos de reacción que se propusieron en este trabajo son los mismos para los tres xantatos. Las desviaciones que se tiene teórico / experimentalmente, son elevadas esto puede ser debido al pretratamiento que se tiene del mineral antes de ser utilizado para este trabajo. Aún cuando estas variaciones son elevadas, podemos observar que los reactivos presentan un comportamiento similar entre ellos, y este es comportamiento es similar al encontrado en otros estudios relacionados con el tema<sup>(26)</sup>.

Los resultados experimentales por esta técnica nos indican que los potenciales se vuelven más catódicos conforme se incrementa su cadena hidrocarbonada, y esto se presenta aun en función de la concentración. En las gráficas 5,6 y 7 se puede observar que ambos mecanismos son paralelos entre si.

4.1.3. Resultados de la Medición del Potencial de Flotación

A continuación se muestran las condiciones que se seleccionaron para realizar las pruebas de flotación:

Serie D1 Xantato Etilico de Potasio1E-21E-31E-4MSerie D2 Xantato Isopropílico de Sodio1E-21E-31E-4MSerie D3 Xantato Isobutílico de Sodio1E-21E-31E-4M

Las mediciones de potencial se tomaron cada 15 seg, 30 seg, 45 seg, 1 min., 3 min., 5 min. y 10 min., para cada una de las pruebas. Las condiciones de flotación para la serie D1 son:

Peso de mineral = 272 grs. Volumen del líquido = 820 ml. Velocidad de agitación = 2100 rpm. Potencial antes de agregar el reactivo (1E-4M) =-117mV Potencial antes de agregar el reactivo (1E-3M)=-133 mV Potencial antes de agregar el reactivo (1E-2M)=-140 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-4M)=-70 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-3M) =-123 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-2M) =-201 mV Todos los potenciales son medidos contra un potencial de referencia (SCE).

Tiempo de acondicionamiento = 5 min.

Tiempo de acondicionamiento para el espumante = 2 min

Tabla Nº10 Potenciales de flotación a diferentes tiempos, para

Tiempo	1E-3 M	1E-3 M	1E-2 M
15 seg.	-66	-116	-192
30 seg-	-77	-117	-195
5 seg80		-170	-200
1 min.	-146	-165	-206
3 min.	-110	-167	-215
5 min.	-117	-170	-232
10 min	-117	-175	-241

el Xantato Etílico de Potasio.

Las condiciones de flotación para la serie D2 son:

Peso de mineral = 272 grs.

Volumen del liquido = 820 ml.

Velocidad de agitación = 2100 rpm.

Potencial antes de agregar el reactivo (1E-4M) =-129 mV Potencial antes de agregar el reactivo (1E-3M)=-197 mV Potencial antes de agregar el reactivo (1E-2M)=-189 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-4M)=-115 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-3M) =-142 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-2M) =-161 mV Todos los potenciales son medidos contra un potencial de referencia (SCE).

Tiempo de acondicionamiento = 5 min.

Tiempo de acondicionamiento para el espumante = 2 min

Tabla Nº11 Potenciales de flotación a diferentes tiempos, para el Xantato Isopropílico de Sodio.

Tiempo	1E-3 M	1E-3 M	1E-2 M
15 seg.	-82	-107	-228
30 seg-	-68	-105	-230
45 seg.	-65	-103	-228
1 min.	-67	-100	-230
3 min.	-67	-73	-200
5 min.	-69	-69	-189
10 min	-72	-69	-188

Las condiciones de flotación para la serie D3 son:

Peso de mineral = 272 grs.

Volumen del líquido = 820 ml.

Velocidad de agitación = 2100 rpm.

Potencial antes de agregar el reactivo (1E-4M) =-178 mV Potencial antes de agregar el reactivo (1E-3M)=-167 mV Potencial antes de agregar el reactivo (1E-2M)=-269 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-4M)=-197 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-3M) =-159 mV Potencial después de agregar el reactivo (1E-2M) =-268 mV Todos los potenciales son medidos contra un potencial de referencia (SCE).

Tiempo de acondicionamiento = 5 min.

Tiempo de acondicionamiento para el espumante = 2 min

Tabla Nº12 Potenciales de flotación a diferentes tiempos, para el Xantato Isobutílico de Sodio.

Tiempo	1E-4 M	1E-3 M	1E-2 M	
15 seg.	-204	-160	-173	
30 seg-	-207	-160	-189	
45 seg.	-207	-160	-189	
1 min.	-205	-160	-195	
3 min.	-197	-184	-202	
5 min.	-171	-185	-202	
10 min	-171	-184	-205	

# **Balances Metalúrgicos**

A continuación se presentan los resultados de los balances metalúrgicos de las diferentes pruebas.

Teniendo como descripción las siguientes características:

Serie D1

Prueba A Xantato Etílico de Potasio concentración 1E-2 Prueba B Xantato Etílico de Potasio concentración 1E-3 Prueba C Xantato Etílico de Potasio concentración 1E-4

### Serie D2

Prueba A	Xantato	Isopropílico	de	Sodio	concentración	1E-2
Prueba B	Xantato	Isopropílico	de	Sodio	concentración	1E-3
Prueba C	Xantato	Isopropílico	de	Sodio	concentración	1E-4

Serie D3

Prueba A	Xantato I	sobutílico	de	Sodio	concentración	1E-2
Prueba B	Xantato I	sobutílico	de	Sodio	concentración	1E-3
Prueba C	Xantato I	Isobutílico	de	Sodio	concentración	1E-4

# XANTATO ETÍLICO DE POTASIO

	С	ON	CEN	TRA	CION	1E-2M	
--	---	----	-----	-----	------	-------	--

PRODUC.	Peso	%Peso	% LEY		C. METALICO		% REC.		% REC. Ac.	
			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON G1	118.72	43.03	43.23	2.43	50.46	2.84	91.87	5.55	91.87	5.55
CON G2	18.75	6.17	13.44	10.43	2.25	1.75	4.10	3.42	95.97	8.97
CON G3	10.82	3.99	3.41	16.04	0.37	1.74	0.67	3.40	98.64	12.36
CON G4	4.59	1.89	2.56	38.58	0.12	1.68	0.21	3.28	98.85	15.65
CON G5	30.59	11.28	2.60	34.60	0.80	10.58	1.45	20.71	98.30	36.36
CON G8	32.20	11.87	2.68	29.98	0.86	9.65	1.58	18.87	99.86	55.23
COLAS G7	59.57	21.96	0.13	38.41	0.08	22.88	0.14	44.77	100.00	100.00
ALIM. G8	271.23	100.00	20.20	0.00	54.92	51.11	100.00	100.00		

CONCENTRACION 1E-3M

PRODUC.	Peso	%Peso	% LEY		C. METALICO		% REC.		% REC. Ac.		
i			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	
CON H1	141.53	53.60	32.55	27.60	46.07	39.08	66.87	61.89	68.87	61.69	
CON H2	42.91	16.25	21.61	29.20	9.27	12.53	13.48	19.79	80.33	81.48	
CON H3	21.61	8.18	14.81	27.05	3.20	5.84	4.64	9.23	84.98	90.71	
CON H4	18.51	7.01	9.76	25.24	1.81	4.67	2.82	7.38	87.60	98.09	
CON H5	17.58	6.88	47.29	8.27	8.32	1.10	12.07	1.74	99.67	99.83	
CON H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.67	99.83	
COLAS H7	21.92	8.30	1.04	0.48	0.23	0.11	0.33	0.17	100.00	100.00	
ALIM. H8	264.05	100.00	26.09	0.00	68.89	63.32	100.00	100.00		•	

CONCENTRACION 1E-4M

PRODUC.	Peso	%Peso	% L	EY	C. MET	ALICO	%	REC.	% 1	REC. Ac.
			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON Y1	128,05	47.03	26.37	26.37	33.24	33.24	63.59	48.85	83.59	48.85
CON Y2	58.80	21.94	20.58	25.15	12.09	14.79	23.13	21.73	88.72	70.58
CON Y3	11.40	4.25	18.81	27.80	2.12	3.17	4.08	4.88	90.77	75.24
CON Y4	12.60	4.70	2.44	27.54	0.31	3.47	0.59	5.10	91.36	80.34
CON Y5	10.68	3.98	14.19	17.32	1.51	1.85	2.89	2.71	94.26	83.06
CON Y8	8.57	3.20	0.47	50.27	0.04	4.31	0.08	8.33	94.33	89.39
COLAS Y7	39.91	14.89	7.42	18.09	2.98	7.22	5.87	10.81	100.00	100.00
ALIM. Y8	267.99	100.00	19.51	0.00	52.27	88.04	100.00	100.00		



Xantato Etílico de Potasio Conc. 1e-4 M

Gráfica Nº 11 Prueba de Flotación D1/1 Recuperación del xantato etilico de potasio a la concentración de 1E-4M



Xantato Etílico de Potasio Conc. 1e-3 M

Gráfica Nº12 Prueba de Flotación D1/2 Recuperación del xantato etílico de potasio a la concentración de 1E-3M



XANTATO ETILÍCO DE POTASIO CONC. 1E-2 M

Gráfica Nº13 Prueba de Flotación D1/3 Recuperación del Xantato Etílico de Potasio a la Concentración de 1E-2 M.

287A TESUS AN DEBE VALUA DE LA MULIOTECA

## XANTATO ISOPROPÍLICO DE SODIO

#### CONCENTRACION 1E-2M

PRODUC,	Peso	%Peso	%	LEY C. METALICO		% REC.		% REC. Ac.		
			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON D1	117.97	44.66	42.76	7.80	50.44	9.20	84.69	42.33	84.69	42.33
CON D2	11.70	4.43	25.07	14.48	2.93	1.69	4.92	7.79	89.62	50.12
CON D3	5.63	2.13	14.12	18.22	0.79	1.03	1.33	4.72	90.95	54.84
CON D4	20.32	7.69	16.47	20.64	3,35	4.19	5.62	19.30	96.57	74.14
CON D5	11.60	4.39	5.58	38.93	0.65	4.52	1.09	20.78	97.66	94.92
COLAS D6	96.94	36.70	1.44	1.14	1.40	1.11	2.34	5.08	100.00	100.00
ALIM. D7	264.15	100.00	22.64	0.00	59.56	21.74	100.00	100.00		

CONCENTRACION 1E-3M

PRODUC.	Peso	%Peso	% L	EY	C. MET	TALICO	% RI	C.	% REC.	Ac.
			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON E1	129.89	49.39	32.85	22.52	42.67	29.25	73.23	47.55	73.23	47.55
CON E2	35.71	13.58	20.43	29.27	7.30	10.45	12.52	16.99	85.74	64.54
CON E3	19.23	7.31	18.35	25.30	3.53	4.86	6.05	7.91	91.80	72.45
CON E4	17.28	6.57	9.38	27.39	1.62	4.73	2.78	7.69	94.58	80.14
CON E5	45.19	17.18	6.04	22.71	2.73	10.26	4.68	16.68	99,26	96.82
CON E6	8.03	3.05	3.27	17.71	0.26	1.42	0.45	2.31	99.71	99.13
COLAS E7	7.69	2.92	2.16	6.94	0.17	0.53	0.29	0.87	100.00	100.00
ALIM. E8	263.02	100.00	20.81	0.00	58.27	61.52	100.00	100.00	·	

CONCENTRACION 1E-4M

PRODUC.	Peso	%Peso	% LE	Y	C. MET	ALICO	% REC.		% REC. Ac.	
•	ł		Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON F1	141.75	52.11	25.27	3.98	35.82	5.64	56.84	15.31	56.84	15.31
CON F2	49.74	18.29	31.08	29.93	15.46	14.89	24.53	40.40	81.38	55.71
CON F3	22.49	8.27	30.45	27.97	6.85	6.29	10.87	17.07	92.24	72.78
CON F4	11.36	4.18	12.50	25.00	1.42	2.84	2.25	7.71	94.50	80.49
CON F5	23.38	8.60	12.11	19.52	2.83	4.56	4.49	12.39	98.99	92.88
CON F6	5.98	2.20	6.79	25.07	0.41	1.50	0.64	4.07	99.63	96.94
COLAS F7	17.31	6.36	1.33	6.51	0.23	1.13	0.37	3.06	100.00	100.00
ALIM. F8	272.00	100.00	23.14	0.00	63.01	36.85	100.00	100.00	1	

Xantato Isopropílico de Sodio Conc. 1e-4 M



Gráfica Nº14 Prueba de Flotación D2/1 Recuperación del xantato isopropílico de sodio a la concentración de 1E-4M



Xantato Isopropílico de Sodio Conc. 1e-3 M

Gráfica Nº15 Prueba de Flotación D2/2 Recuperación del xantato isopropílico de sodio a la concentración de 1E-3M



Gráfica Nº16 Prueba de Flotación D2/3 Recuperación del Xantato Isopropílico de Sodio a la Concentración de 1E-2 M.

### XANTATO ISOBUTILICO DE SODIO

С	10	٩C	E١	17	R	AC	201	N	1	E-2M

PRODUC.	Peso	%Peso	% L	.E.Y	C. MET	ALICO	% REC.		%REC. Ac.	
{			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON A1	61.71	24.89	49.91	6.75	30.80	4.17	52.46	6.67	52.46	6.67
CON A2	73.71	29.73	34.12	13.21	25.15	9.74	42.84	15.60	95.30	22.27
CON A3	13.66	5.51	13.33	32.98	1.82	4.51	3.10	7.22	98.40	29.49
COLAS A4	98.86	39.87	0.95	44.53	0.94	44.02	1.60	70.51	100.00	100.00
ALIM. A5	247.94	100.00	23.68	25.15	58.71	62.43	100.00	100.00		

CONCENTRACION 1E-3M

PRODUC.	Peso	%Peso	% LI	EY	C. MET	<b>ALICO</b>	% RI	C.	% REC	. Ac.
			Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON B1	68.49	25.22	63.44	6.07	43.45	4.16	73.99	24.67	73.99	24.67
CON B2	9.23	3.40	48.67	10.29	4.49	0.95	7.65	5.64	81.65	30.31
CON B3	10.92	4.02	28.76	28.46	3.14	3.11	5.35	18.44	87.00	48.75
CON B4	23.13	8.52	7.55	22.94	1.75	5.31	2.97	31.49	89.97	80.24
CON B5	14.74	5,43	14.97	22.59	2.21	3.33	3.76	19.76	93.73	100.00
COLAS B7	145.00	53.40	2.54	0.00	3.66	0.00	6.27	0.00	100.00	100.00
ALIM. B8	271.51	100.00	22.02	0.00	58.72	16.85	100.00	100.00		

CONCENTRACION 1E-4M

PRODUC.	Peso	%Peso	% LI	EY	C. MET	ALICO	% R	EĊ.	% REC	. Ac.
	l i		Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
CON C1	106.80	40.58	36.66	17.01	39.15	18.17	73.05	33.38	73.05	33.38
CON C2	40.60	15.43	16,13	29.83	6.55	12.11	12.22	22.26	85.27	55.64
CON C3	27.89	10.60	8.25	29.57	2.30	8.25	4.29	15.16	89.56	70.80
CON C4	14.88	5.65	11.40	24.26	1.70	3.61	3.17	6.64	92.73	77.43
CON C5	39.10	14.85	9.04	21.71	3.53	8.49	6.59	15.60	99.33	93.03
CON C6	3.22	1.23	6.93	13.42	0.22	0.43	0.42	0.80	99.74	93.83
COLAS C7	30.70	11.67	0.45	10.94	0.14	3.36	0.26	6.17	100.00	100.00
ALIM. C6	263.21	100.00	20.36		53.60	54.42	100.00	100.00		



Xantato Isobutílico de Sodio Conc. 1e-4 M

Gráfica Nº17 Prueba de Flotación D3/1 Recuperación del xantato isobutílico de sodio a la concentración de 1E-2M







Xantato Isobutílico de Sodio Conc. 1E-2 M

Gráfica Nº19 Prueba de Flotación D3/3 Recuperación del xantato isobutílico de sodio a la concentración de 1E-2M

Resumen de las pruebas de flotación.

Rec. %Pb			
Concentración	X.E.K.	X.Ip.Na.	X.Ib.Na.
1E-2M	91.86	84,69	52.45
1e-3M	66.87	73.84	73.99
1E-4M	63.58	56.84	73.05

Rec. %Zn								
Concentración	X.E.K.	X.Ip.Na.	X.Ib.Na.					
1E-2M	5.54	42.33	6.67					
1e-3M	61.69	47,98	24.66					
1E-4M	48.85	15.31	33.38					

De las tablas anteriores podemos analizar que a menor concentración de colector, esto es, 1E-4M, la recuperación se incrementa conforme aumentamos la cadena hidrocarbona de etil a isobutil. Pero conforme aumentamos la concentración a 1E-2M la recuperación se vuelve más selectiva con una cadena más corta (etil), y conforme aumentamos la cadena hidrocarbonada a la misma concentración la recuperación va disminuyendo. Para el caso de plomo.

En el caso de recuperación de Zn, se presenta el mismo fenómeno aun a concentraciones muy bajas.

En las gráficas de la 11 a la 19 se pueden observar mejor estos comportamientos de reactivos y concentración para la recuperación de Pb y Zn.

#### CONCLUSIONES

Se presenta el mismo comportamiento electrocinético para los tres diferentes tipos de xantatos, ya que presentan comportamientos paralelos, en función de su cadena hidrocarbonada así como en función de su concentración.

El potencial de reposo para las diferentes cadenas hidrocarbonas se incrementa a potenciales más catódicos conforme se incrementa su cadena hidrocarbonada y su concentración.

El potencial de flotación presenta el mismo comportamiento antes mencionado, lo cual indica que, los estudios electroquímicos son completamente aceptados a los procesos de flotación. Por lo tanto podemos concluir que la flotación de minerales es de comportamiento electroquímico.

Haciendo pruebas electroquímicas con electrodos de galena podemos conocer o seleccionar un reactivo antes de hacer pruebas de flotación. Lo cual es de gran ayuda para la industria extractiva ya que antes tenian que hacer pruebas de ensayo y error para definir la selectividad de un reactivo. Podemos concluir que a potenciales más negativos la selectividad de un reactivo es menor.

La selectividad de un reactivo para obtener mayor recuperación esta en función de su cadena hidrocarbonada. De acuerdo con los resultados obtenidos podemos concluir que la mejor recuperación se obtuvo con el reactivo colector de menor cadena hidrocarbonada, el cual corresponde al xantato etílico de potasio a una concentración de 1E-2 M. Los mecanismos propuestos para la galena con sus diferentes colectores, nos da por resultado la existencia de una especie adsorbida en la superficie del mineral, la cual corresponde al dixantogeno. La especie adsorbida en la superficie del mineral puede variar dependiendo del tipo de reacción propuesta.

Para las diferentes cadenas hidrocarbonadas podemos concluir que la velocidad se incrementa en función de la cadena hidrocarbonada. Ya que se obtuvieron ordenes de reacción de 1.15, 1.3 y 1.5 para los xantatos etil, isopropil e isobutil respectivamente.

Los mecanismo propuestos teóricamente y los obtenidos experimentalmente varian hasta en un 40%, esto suponemos que es debido a las condiciones y parámetros adquiridos en este trabajo.

De las pruebas de flotación podemos concluir que para una recuperación más selectiva de plomo el xantato etílico de potasio a la concentración de 1E-2M es el más adecuado. Ya que se presentaron recuperaciones hasta del 90% con una ley del 25% aproximadamente.

#### RECOMENDACIONES.

Se recomienda para trabajos futuros, que se hagan más estudios relacionados con las diferentes cadenas hidrocarbonadas, bajo diferentes técnicas electroquímicas.

Existen diferentes trabajos relacionados con estudios electroquímicos de la galena con los diferentes tipos de colectores, por lo que se recomienda tener un contacto más estrecho con la industria para presentar este tipo de estudios que serán de gran ayuda e interés para el desarrollo del país.

Es importante que se sigan realizando más estudios relacionados con la química de superficie, ya que dichos estudios son tan extensos que difícilmente se logra abarcar todo en un solo trabajo. Para de esta forma tener un mayor conocimiento, así como un dominio de los procesos que involucran y afectan a los procesos de flotación.

### BIBLIOGRAFIA

1. Wills. Tecnología de procesamiento de minerales, pág. (234)

2. A.F. Taggart, Handbook of Mineral Dressing, Willey, New York, 1945

3. M.G. Fleming and J.A. Kitchener, Endeavour 24, 101 (1965)

4. S.G. Salamy and Nixon, in Recent Developments in Mineral Dressing, Institute of Mining and Metallurgy, London 1952, p.503

4\*. M.C. Fuerstenau, J.D. Miller, and M.C. Kuhn, Chemistry of Flotatio, SME/AIME, New York, 1985.

5. J.Leja, Surfac Chemistry of Flotation, Plenum Press, New York, 1982.

6. S.G. Salamy and J.C. Nixon, in Recent Developments in Mineral Dressing, Institute of Mining and Metallurgy, London (1953, p.503; J.C.Nixon, Proc. Int. Cong.Surface Activ. 2nd, 3, 369 (1957)

6\*. J.O.M.Bockris Comprensiv Treatise of Electrochemistry

7. V.Hejl and F. Pechar, Chem. Zuesti 21:261 (1967)

8. A.P. Gavrish, Ukr. Khim. Zhur. 29:900 (1963)

9. Xhanthate Handbook, American Cyanamid Company, Mining Chemicals Department, Wayne, N.Y., 1972.

10. I. Yu. Keskyula, S.B. Faerman, Ch. Y. Kondratev, E.L., Goncharova, R.M. Sorokina, and K.K. Chevychalova, Traus, State Inst. Appl, Chem. (URSS) 30:68 (1936).

11 ;.W. Clark and L.O.Lui. The Daw Chemical Company, private communication, 1969.

12. R.Woods, in Flotation-A.:. Gaudin Memorial Volume (M.C. Fuerstenau, ed.), American Institute of Mining Engineers, New York, 1976, p.298 13. I.A.Kakovsky, in Proceedings 2nd International Congress on Surface Activity, London, 1957,p.225

14. S.G. Salamy and J.C. Nixon, in Recent Developments in Mineral Dressing, Institute of Mining and Metallurgy, London (1952, p.508)

15. Woods R. The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation. J.phys.Chem., 75,1971,354-62

16 Tolun R. And Kitchener J.A. Electrochemical study of the galenaxanthate-oxygen flotation system. Trans. Institute of Mining and Metallurgy 73,1963-64,312-22

17. Reactivos de flotatción. Manual Química Hecules, S.A. de C.V., Subsidiaria de Hercules Inc. Wilmigton, Delaware

18. Gaudin A.M. and Preller G.S. Surface areas of flotation concentrates and the thickness of collector coatings. Trans.American Institute Engenering, 169,1946,248-58

19. Bloen J. And Kröger F.A., The p-t-x phase diagram of the leadsulfur system Z.Phys, Chemical, 7, 1956,1-14

20 M.Costa Fundamentos de electrodica. De. Alhambra, de. 1981

21. Tesis. Estudios de Cinética de Flotación en menas sulfuradas a partir de métodos electroquímicos. M.C.Antonio Huerta Cerdán 1991

22. . G.W. Poling, in Flotation -A.M. Gaudin

23. Frey G., Elektrische Leitfähigkeit des Kristallisierten Bleisulfides, Z.Electrochem., 36, 1930, p.5-11-523

24. Szeglowsky Z. Electric potencial of local galvanic elements on the Galena and their influence upon the adsorption of pottassium xanthate enPhysics of interfaces (proc.erd Int. Congr. Surface Activity, vol2) 1960, 110-111

25. Plaksin I.N. and Shafeer R. 5h Supplementary remarks of the "Study of the Influencie of some surface semi-conductivity properties an the interaction between potassium buthyl xanthate and sulfhide

minerals en Physical interfacs 1960,104-109, en (5th) Int. Miner. Process.London 1960,p.302'309

26. P. Somasundaran and D.R. Nagaraj, in Reagents in the Minerals Insdustry (M.J. Jones and R.Oblatt, eds.), Institute of Mining and Metallurgy, London, 1984, p.209

27. K.C. Pillai and J.O'M. Bockris. A Quantitative Examination of the Mixed Potential Mechanism in Mineral Flotation. Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843

28. Huynh thi, M. Lamache et D. Bauer. Comportement Electrochimisque de L'ethylxanthate Sur Differentes Types D'electrodes: Platine, Or, Galene, Mercure. Laboratoire de Chimie Analytique des processus Industriels, 10 Rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex, France.

29. R.L. Paul, M.J.Nicol, J.W.Diggle and A.P. Saunders. The Electrochemical Behaviour of Galena (Lead Sulphide)-I. Anodic Dissolution. National Institute for Metallurgy, Johannesburg South Africa.