



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO ELECTROKINÉTICO APLICADO AL PROCESO DE FLOTACIÓN DE UN
MINERAL DE FLUORITA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Héctor Agustín Gutiérrez Flores



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Jorge Ornelas Tabares**

VOCAL: **Profesor: Antonio Huerta Cerdán**

SECRETARIO: **Profesor: Faustino Juárez Sánchez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales**

2do. SUPLENTE: **Profesor: Paola Roncagliolo Barrera**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

**FACULTAD DE INGENIERÍA, EDIFICIO PRINCIPAL, LABORATORIO DE METALURGIA Y
LABORATORIO DE QUÍMICA.**

ASESOR DEL TEMA:

M.C. JORGE ORNELAS TABARES

SUSTENTANTE (S):

HÉCTOR AGUSTÍN GUTIÉRREZ FLORES

PARA MI MAMÁ Y HERMANOS

*POR TODO EL TIEMPO, CARIÑO Y AMOR QUE HEMOS COMPARTIDO JUNTOS A LO
LARGO DE MI VIDA*

GRACIAS.

Agradecimientos

A Maricela por todo su amor y apoyo que me ha brindado hasta ahora. Muchas gracias por todos tus sacrificios y este logro es el primero de muchos.

A Paul y Arely Gutiérrez Flores por ser parte esencial en mi vida. Los quiero mucho.

A Ángeles por siempre creer en mi, además de apoyarme en esta última etapa y hacerme tus observaciones. Te amo y gracias por todo mi pajarito.

Al M.C Jorge Ornelas Tabares por su paciencia y asesoramiento durante este proyecto. Le agradezco mucho su apoyo durante todo este tiempo.

Al jurado revisor por tomarse el tiempo en leer este trabajo y darme sus observaciones para enriquecimiento de este trabajo.

Al Dr. Ronaldo Herrera Urbina por sus enseñanzas y por tomarse el tiempo de leer este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería por facilitarme el uso de sus instalaciones. Al Ing. Héctor Paniagua por sus consejos y apoyo durante la realización de este trabajo. Al Sr. Carlos por ayudarme durante mi experimentación y a Sebastián Aguilar por sus observaciones, sugerencias en este trabajo y su amistad.

A Daniel García, Mario Rodríguez, Ana Delgado e Isaac Jiménez por todos estos años de amistad y por haberse convertido en parte de mi familia. A Kathia Peña por tu apoyo para entrar a esta carrera y apoyarme en los momentos difíciles.

A la banda metalera Emmanuel Granados, Abril Leyva, Antonio Mejía, Adrián Botello, Liliana Caiceros, Lizbeth Martínez, Tania Juanchi, Rodrigo Arzate y Dante Animas por su amistad brindada a lo largo de esta carrera. Fue un placer compartir esta etapa con ustedes.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por convertirse en mi segunda casa y ofrecerme la oportunidad de desarrollarme de manera integra y no por último a la Facultad de Química por estos años maravillosos llenos de alegría, tristeza, desesperación, amistad y conocimiento.

Hipótesis

- Los tensoactivos aniónicos de cadena larga, como el caso particular del ácido oleico presentan baja ley de concentrado durante el procesamiento de fluorita, en consecuencia por la formación de micelas a bajas concentraciones menores a $1 \times 10^{-7} \text{M}$ y por su adsorción poco específica.
- Los colectores catiónicos al también presentar propiedades tensoactivas se adsorben sobre partículas minerales y además su carga positiva favorecerá la adsorción hacia superficies negativas como la del mineral de fluorita.

Objetivos

- Evaluar el efecto de la concentración de ácido oleico y Didecil Dimetil Cloruro de Amonio sobre el potencial ZETA de fluorita.
- Evaluar el efecto de la concentración de ácido oleico, Didecil Dimetil Cloruro de Amonio y un colector comercial CYTEC 845 en la flotación de fluorita.
- Establecer las condiciones de flotación adecuadas para cada colector y comparar los resultados de cada uno.

Resumen

La concentración de fluorita por flotación se patentó hace un siglo y se ha tratado de innovar dicho proceso. En dónde se busca la variación de reactivos utilizados para deprimir la ganga asociada al mineral de fluorita. Actualmente los circuitos de flotación de fluorita realizan hasta seis flotaciones de limpia, lo cual conlleva a grandes cantidades de reactivos de flotación y costos de los mismos. El inconveniente durante la flotación de fluorita es que existe una baja selectividad hacia el mineral de los colectores utilizados (ácido oleico-linoleico) y para llegar a las leyes de grado ácido son necesarias varias flotaciones de limpia. Una alternativa es el uso de colectores catiónicos, por ejemplo sales de amonio primario: cloruro de decilamonio, por mencionar algunos.

En este trabajo se valoraron una amina cuaternaria (Dimetil Didecil Cloruro de Amonio) que posee propiedades altamente tensoactivas, ácido oleico emulsificado por medio de la técnica de determinación de potencial ZETA para ambos casos y evaluando su efecto sobre la flotabilidad en tubo Hallimond, obteniendo recuperaciones del 74% DDCA y 80% Ac. Oleico.

Aunado a esto se compararon los porcentajes de recuperación de los colectores propuestos con un colector comercial de CYTEC 845 (85% recuperación) mediante pruebas de microflotaciones, se encontró una alternativa del uso de los colectores estudiados, además de las condiciones de operación ideales. El estudio se realizó sobre una muestra de fluorita de alta pureza (99.9%) proveniente del Estado de Coahuila y se analizó por medio de difracción de rayos X en el Instituto de Geología de la UNAM.

Índice

Hipótesis	III
Objetivos	III
Resumen	IV
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Características.....	2
1.2 Importancia.....	3
1.2.1 Yacimientos y producción	3
1.3 Procesamiento de fluorita en Mexichem	6
1.3.1 Trituración y molienda	7
1.3.2 Concentración	8
1.3.3 Espesamiento y Filtrado	9
Capítulo 2 Fundamentos.....	10
2.1 Fundamentos de flotación.....	11
2.2 Termodinámica de flotación.....	13
2.3 Reactivos de flotación	15
2.4 Tensoactivos	16
2.5 Clasificación de Tensoactivos	17
2.5.1 Tensoactivos Aniónicos.....	17
2.5.2 Tensoactivos No iónicos.....	18
2.5.3 Tensoactivos Anfóteros	18
2.5.4 Tensoactivos Catiónicos.....	18
2.6 Fenómenos de adsorción.....	19
2.6.1 Mecanismos de adsorción.....	20
2.7 Tensoactivos utilizados en flotación de fluorita	20
2.7.1 Ácidos Grasos.....	20
2.7.2 Aminas	21
2.8 Tubo Hallimond	22
2.9 Química de superficies	23
2.10 Coloides.....	23
2.11 Doble Capa	24
2.12 Potencial ZETA.....	25
2.12.1 Modelos y aplicación	28
2.13 Dispersión de partículas.....	29
2.13.1 Teoría de DLVO	29
2.13.2 Teoría de DLVO extendida	31
2.14 Estabilidad coloidal	31
Capítulo 3 Metodología	33
3.1 Diagrama de flujo	34
3.2 Procedimiento experimental	35
Capítulo 4 Resultados.....	45
4.1 Análisis por difracción de Rayos X.....	46
4.2 Determinaciones de potencial ZETA	48
4.3 Microflotaciones.....	50
4.4 CMC	54
Capítulo 5 Análisis de Resultados	56

5.1 Diferencias en el potencial ZETA de fluorita debido a la naturaleza del colector.....	57
5.2 Flotabilidad de fluorita con variación de colectores y efecto sobre el potencial ZETA	58
5.3 Efecto de la concentración micelar crítica sobre la flotación de fluorita.....	63
Conclusiones y Comentarios	68
Conclusiones	69
Comentarios.....	70
Bibliografía.....	71
Anexos	74
Anexo A	75
Cálculo para preparación de soluciones.....	75
Cálculos metalúrgicos	76
Anexo B	77
Resultados de potencial ZETA.....	77

Índice de Figuras

Figura 1 Estructura cristalina de Fluorita [10].....	2
Figura 2 Yacimientos de fluorita en México [5].	4
Figura 3 Toneladas y valor producido anualmente de fluorita. Fuente: Servicio Geológico Mexicano, INEGI (actualizado 27/04/2016).	6
Figura 4 Esquema de flotación [46].	12
Figura 5 Representación de las fuerzas de equilibrio entre las fases líquido-sólido-gas durante la flotación [47].	13
Figura 6 Representación de una molécula tensoactiva [33].	17
Figura 7 Tensoactivo anfótero (Betaínas) [48].....	18
Figura 8 Colector catiónico (dodecilamonio) [49].	19
Figura 9 Molécula de Didecil Dimetil Cloruro de Amonio DDCA.	22
Figura 10 Esquema de Tubo Hallimond [23].	22
Figura 11 Representación de la doble capa [35].	24
Figura 12 Representación de la posible distribución de cargas alrededor de una superficie [35].	26
Figura 13 Gradiente de concentración de iones H+y OH- [33].....	27
Figura 14 Sistema de electroforesis [35].	28
Figura 15 Interacción energética entre fuerzas de atracción y repulsión en función de la distancia [44].	30
Figura 16 Muestra de mano utilizada durante la experimentación.....	35
Figura 17 Mortero de Agata empleado para la molienda.	36
Figura 18 Equipo PANalytical para difracción de rayos X.	37
Figura 19 Equipo IKA ULTRA TURRAX utilizado para emulsificar.	38
Figura 20 Ácido Oleico emulsificado.....	38
Figura 21 Equipo ZETAMeter 3.0+ utilizado en la experimentación.....	39
Figura 22 Electrodo de Molibdeno y Platino (izquierda y derecha respectivamente).	39
Figura 23 Tubo Hallimond utilizado en el experimento.....	43
Figura 24 Determinación de CMC por medio de conductividad eléctrica.	44
Figura 25 Difractograma obtenido de la muestra inicial, donde se observa la presencia de fluorita.	47
Figura 26 Diagrama de predominancia de fluoruro de calcio.	48
Figura 27 Potencial ZETA de Fluorita en presencia de Ácido Oleico vs pH.....	49
Figura 28 Potencial ZETA de Fluorita en presencia de Dimetil Didecil Cloruro de Amonio (DDCA) vs pH.....	50
Figura 29 Flotación de CaF ₂ , representado como porcentaje de recuperación, en función de la concentración de Ácido Oleico y pH.	51
Figura 30 Flotación de CaF ₂ , representado como porcentaje de recuperación, en función de la concentración de AERO 845 y pH.....	52
Figura 31 Flotación de CaF ₂ , representado como porcentaje de recuperación, en función de la concentración de DDCA y pH.	53
Figura 32 Conductividad específica vs. concentración molar para la determinación de CMC de ácido oleico.	54
Figura 33 Conductividad específica vs. concentración molar para determinación de CMC de DDCA.	55

Figura 34 Efecto del potencial ZETA de fluorita sobre su recuperación en presencia de ácido oleico y pH.	59
Figura 35 Efecto del potencial ZETA de fluorita sobre la recuperación en presencia de DDCA.	60
Figura 36 Flotación de fluorita VS concentración de DDCA a pH 5.	61
Figura 37 Flotación de fluorita en presencia de AERO 845 marcando puntos clave.	62
Figura 38 Determinación de CMC para el ácido oleico.	63
Figura 39 Determinación de CMC para ácido oleico acortando el intervalo.	64
Figura 40 Determinación de CMC para DDCA.	65

Índice de Tablas

Tabla 1 Producción de los países productores de fluorita y sus reservas en toneladas (1×10^3) en los años (2014-2015) [41].	5
Tabla 2 Sistemas coloidales [34].	23
Tabla 3 Valores de potencial ZETA y su significado dentro de los sistemas coloidales [15].	32
Tabla 4 Condiciones experimentales para determinación de potencial ZETA.	41
Tabla 5 Condiciones experimentales para microflotaciones en Tubo Hallimond.	42
Tabla 6 Porcentaje de recuperación por microflotaciones ácido oleico.	51
Tabla 7 Porcentaje de recuperación por microflotaciones AERO 845.	52
Tabla 8 Porcentaje de recuperación por microflotaciones DDCA.	53
Tabla 9 Comparación del consumo y costo de reactivo utilizado en flotación, con los mejores parámetros obtenidos.	67
Tabla 10 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y sin presencia de colector	77
Tabla 11 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 100 g/t Ácido Oleico	78
Tabla 12 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 200 g/t Ácido Oleico	80
Tabla 13 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 350 g/t Ácido Oleico	81
Tabla 14 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 100 g/t DDCA.	83
Tabla 15 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 200 g/t DDCA.	84
Tabla 16 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 350 g/t DDCA.	86

Capítulo 1

Introducción



1.1 Características

La fluorita es un mineral tipo Haluro caracterizado por los iones electronegativos Cl^- , F^- , Br^- , I^- . Cristaliza en el sistema cúbico con una relación de átomos (8-F: 4-Ca) el cual es caracterizado porque los iones Ca^{2+} forman un empaquetado cúbico compacto y los iones F^- ocupan todos los huecos tetraédricos [2].

La fluorita o espato flúor químicamente es un fluoruro de calcio (CaF_2), tiene brillo vítreo, su peso específico está entre 3 y 3.2; tiene dureza en la escala Mohs de 4; varía de incoloro a tonos de azul, púrpura, verde y amarillo, entre otros; es frágil y presenta exfoliación octaédrica perfecta [1]. Debido a su arreglo cristalográfico, al observarlo al microscopio con luz polarizada no presentará algún cambio, no existirá ángulo de extinción, ni birrefringencia, además bajo otras condiciones es fluorescente y fosforescente cuando se calienta o expone a algún tipo de radiación. En general viene asociado con minerales como calcita, cuarzo, barita, celestita, sulfuros y fosfatos.

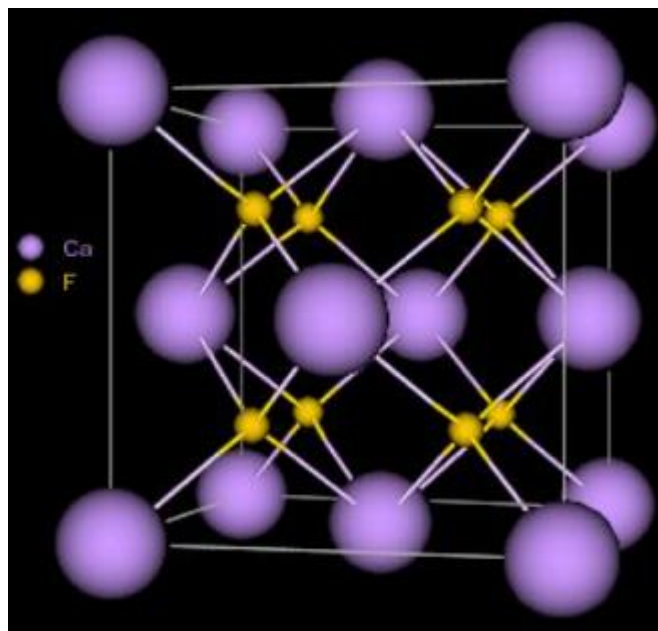


Figura 1 Estructura cristalina de Fluorita [10].

1.2 Importancia

La fluorita comercial es clasificada de acuerdo a la calidad y especificación en grados ácido (97%>), cerámico (85-97%) y metalúrgico (60%>), por lo tanto, el grado de concentrado determina su uso final. Cabe mencionar que los usos de la fluorita en orden de importancia están enfocados principalmente a la producción de ácido fluorhídrico, fabricación de acero, indispensable para la industria cerámica, en la óptica, y en el tratamiento de α Al_2O_3 para producción de aluminio. Al agregársele ácido sulfúrico se descompone en fluoruro de hidrógeno gaseoso y sulfato de calcio, siendo ésta la reacción fundamental para producir ácido fluorhídrico. Cristales de estructura perfecta se emplean en la fabricación de lentes apocromáticas y para prismas de utilización en espectrografía [3].

1.2.1 Yacimientos y producción

Los Estados productores de fluorita en nuestro país son San Luis Potosí y Coahuila con una producción del 93% y 7% respectivamente, produciendo entre ambas entidades el total nacional (1100 t/año promedio).

En San Luis Potosí los yacimientos corresponden a cuerpos de grandes dimensiones. Estructuralmente la mineralización se asocia al desarrollo de una estructura kárstica en donde el depósito se debe a espacios abiertos y al reemplazo de estratos calcáreos.

El depósito Las Cuevas es uno de los yacimientos más grandes de fluorita con alta ley, es formada por un grupo de cuerpos masivos encajonados en zonas de contacto entre la Formación El Doctor y una brecha riolítica terciaria, la cual está como pared del depósito y consiste de clastos de riolita en una matriz arcillosa la brecha se encuentra muy alterada con presencia de pequeñas vetillas de fluorita que rellenan espacios abiertos en la brecha, esto indica que esta unidad fue anterior a la mineralización. La ley de cabeza del mineral varía de 50% al 98.5% de CaF_2 [7].

En Coahuila, la zona La Linda-Aguachile, en el municipio de Acuña, Coahuila, se localizan las minas de fluorita de Aguachile y Cuatro Palmas, en las que la mineralización se manifiesta en cuerpos de reemplazamiento, mantos, diseminados y grandes chimeneas. Este depósito se caracteriza por la asociación de berilo mineral en la fluorita, lo que supone la estrecha relación entre las chimeneas con fluorita y las rocas ígneas alcalinas expuestas en

el área. También existen otras localidades en diferentes Estados de la República con presencia de fluorita como en Zacualpán, Edo. Méx., Galeana N.L., San Francisco del Oro, Chih. y en Zacatecas como Jalpa, Huanusco, Tabasco, Tayahua, La Blanca, Villa Hidalgo y Estación Frío[5].



Figura 2 Yacimientos de fluorita en México [5].

La producción internacional de CaF_2 es de 6250 t para el año 2015, los principales productores de fluorita son China, México, Mongolia, Sudáfrica y Rusia que aportan el 61.3, 27.3, 6, 3.2 y 2% de la producción total mundial. Su producción abarca los tres grados diferentes de fluorita [5].

Tabla 1 Producción de los países productores de fluorita y sus reservas en toneladas (1x10³) en los años (2014-2015) [41].

	2014	2015	Reservas
China	3800	3800	24000
Alemania	60	60	Sin registro
Irán	90	90	3400
Kazakhstan	110	110	Sin registro
Kenya	70	63	5000
México	1100	1100	32000
Mongolia	375	375	22000
Morocco	75	75	580
Sudáfrica	285	200	41000
Namibia	65	-	Sin registro
Estados Unidos	Sin registro	Sin registro	4000
Reino Unido	77	70	Sin registro
España	98	95	6000
Otros países	177	210	110000
Total (redondeado)	6390	6250	250000

La demanda mundial de fluorita grado metalúrgico es de gran importancia y depende de la producción de acero y aluminio, y éstos a su vez de la industria de la construcción, automotriz, etc. Por otra parte, la demanda de fluorita grado ácido ha sido afectada considerablemente por cuestiones ambientales relacionadas con los clorofluorocarbonos, como consecuencia existe una disminución en la producción mundial de fluorita, se muestra en la Figura 3 la producción de fluorita que ha ido disminuyendo desde el año 2012 y se espera que para el término de este año se mantenga por debajo de lo producido en el año 2015.

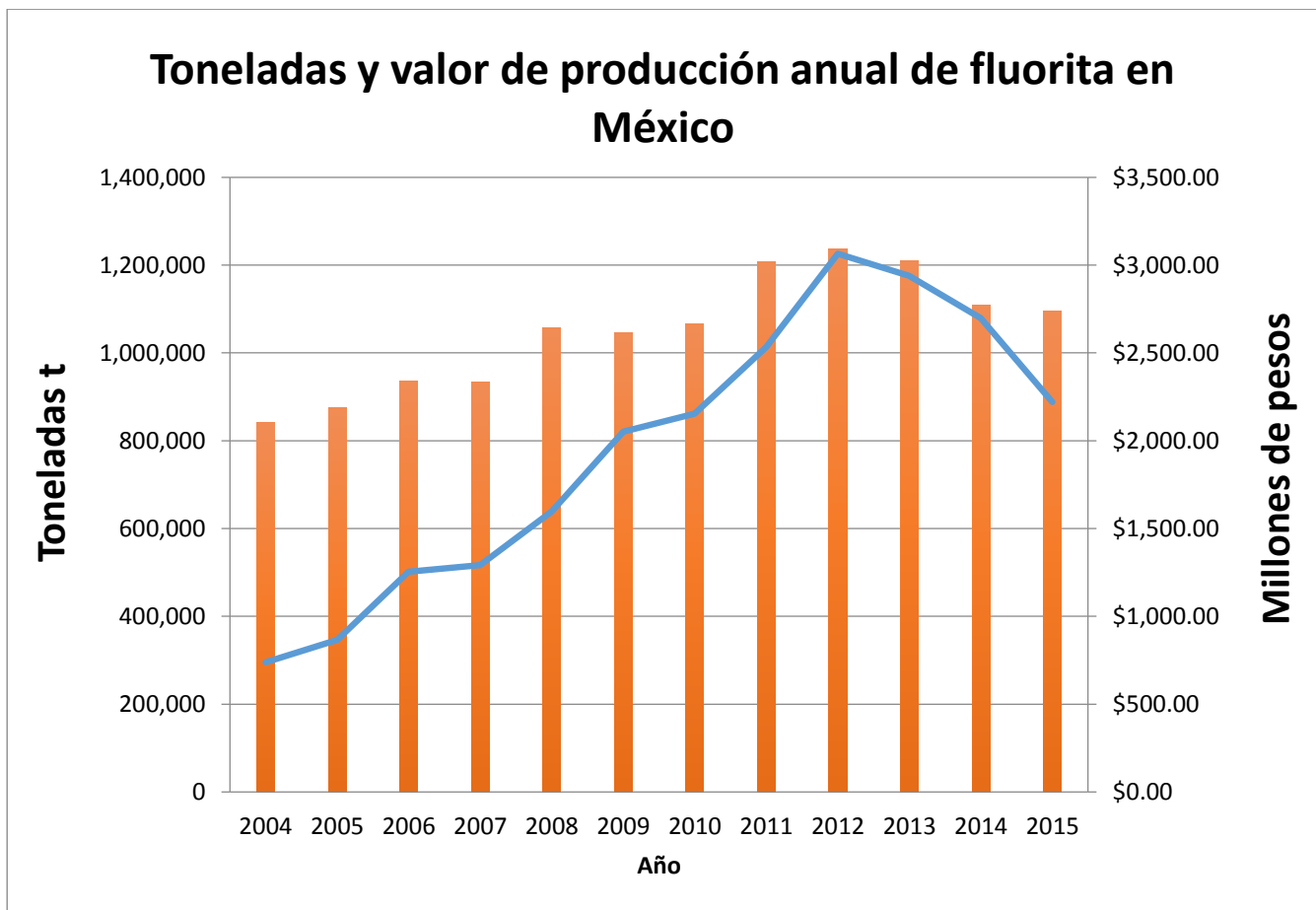


Figura 3 Toneladas y valor producido anualmente de fluorita. Fuente: Servicio Geológico Mexicano, INEGI (actualizado 27/04/2016).

1.3 Procesamiento de fluorita en Mexichem

El consumo de energía en la reducción de tamaño para liberar la fluorita de la ganga (CaCO_3 y SiO_2 principales impurezas) contribuye con un 60% de la energía total del procesamiento de minerales que comprende (trituración, molienda, clasificación, flotación, espesamiento y filtrado).

En el estado de San Luís Potosí la minera Mexichem Flúor tiene el yacimiento más grande de fluorita con grandes dimensiones: los contenidos de CaF_2 oscilan entre 65 y 94% con ganga de carbonato calcio y sílice.

La planta de beneficio de Mexichem Flúor opera con dos plantas en paralelo para la producción del concentrado de fluorita, una de ellas (planta 1) es operada en su mayoría

manualmente, mientras que la planta 2 (planta nueva) es operada a través de un sistema de control neumático [7].

1.3.1 Trituración y molienda

En la trituración y molienda se consideran los costos energéticos, así como el tamaño de liberación de la mena, y tiene como objetivos principales:

- Producir partículas del tamaño y de la forma requerida
- Liberar minerales valiosos de la ganga para que puedan ser concentrados
- Incrementar el área superficial

De acuerdo a *Moreno G. Josué [7]* Mexichem emplea una tolva con una capacidad de 70 t/h, la cual es alimentada directamente de la mina proporcionando aproximadamente minerales con un 80% de partículas a 5 cm (2 in) de diámetro, posteriormente se pasan a una trituradora giratoria cónica con blindajes de cabeza corta con una capacidad instalada de 500 t/h. Produciendo granos de mineral con un diámetro promedio de 0.952 cm (3/8 in).

Las partículas con dicho tamaño pasan a una criba de marca Bivi-Tec que trabaja con una adhesión a presión de agua aproximadamente a 0.623 m³/min (166.2 gpm), para obtener una óptima separación de partículas finas en pulpa y una carga circulante de las partículas gruesas, las cuales son alimentadas directamente al molino y las finas son transportadas hacia un cajón, para posteriormente unirse con las partículas de mineral que surgen una vez procesadas en el molino. Esta criba vibratoria cuenta con una sola cama de separación con 1 mm de apertura para clasificación de partículas finas y cuenta con un motor de 15 HP para su funcionamiento, las dimensiones del equipo son: 1.42x 5.58 m (56 x 220 in).

En el punto de descarga de partículas gruesas (+1 mm), justo antes de entrar al molino, se lleva a cabo la dosificación del carbonato de sodio para realizar el ajuste apropiado del pH, utilizando aproximadamente 25 l/min de solución al 10% de este reactivo; con dicha adhesión se busca alcanzar un pH de 9.0 previo a la flotación.

El molino utilizado para producir las partículas finas, es un molino de tambor giratorio de 2.74 x 3.05 m (9x10 ft) con descarga periférica. Dicho molino trabaja en húmedo precisando menor energía por tonelada del mineral, operando por un motor de potencia instalada de 600 HP, ofreciendo la capacidad de moler 75 t/h, utilizando como medio de molienda una distribución de bolas de hierro forjado con tamaños desde 7.62 x 3.81 cm (3-1 ½ in), las cuales ocupan el 40% del volumen total del tambor del molino, de tal manera que las partículas producidas contengan un diámetro (P_{80}) aproximadamente de 350 μm .

La descarga del molino es enviada a un hidrociclón D-20 (Krebs) a través de una bomba con motor de velocidad variable de 125 HP de capacidad instalada, dando como resultado un 80% de partículas finas con 180 μm de diámetro. Las partículas finas son enviadas a un área de acondicionamiento.

1.3.2 Concentración

La concentración de fluorita se procesa por flotación [7], es necesario enviar la carga a un sistema de acondicionamiento, el cual cuenta con dos tanques conectados en serie con agitación regulada de tal manera que se mantengan las partículas en suspensión mientras se realiza la dosificación de los reactivos, dando como resultado una mejor adsorción de los mismos en las partículas del mineral y sean recuperadas selectivamente. El intervalo de dosificación manejado para los reactivos son 800 a 1000 g/t para el colector (ácido oleico) y de 1000 a 1500g/t de dispersante (lignosulfato de sodio), con una adhesión de agua aproximada de 40 m^3/h para el control del contenido de sólidos previos a la flotación. Después de ser acondicionado el mineral, la carga de los tanques de acondicionamiento se encuentra lista para ser sometida a una flotación primaria.

El proceso de flotación en Mexichem Flúor hace una concentración selectiva de fluorita basada en los fenómenos interfaciales de las partículas de mineral, la cual se lleva a cabo en celdas “multi-mix” de Outokumpu, estas celdas proporcionan una buena dispersión y suficiente mezclado para dar origen a las colisiones entre las partículas del mineral tratado y las burbujas, así mismo cuentan con canaletas anulares para la óptima recolección.

El circuito de flotación cuenta con celdas tanques, la flotación primaria (2 celdas), una flotación agotativa (2 celdas), y tres etapas de flotación de limpieza para el concentrado

primario (3 celdas), cada una de las celdas tanque cuenta con una capacidad de 50m^3 , son conectadas de manera especial, de tal forma que el concentrado final de fluorita sea el apropiado a las condiciones del mercado, las colas finales contienen grandes cantidades de calcita y cuarzo, considerados como principales impurezas en el contenido del mineral alimentado.

En algunos trabajos previos se ha tratado de innovar el proceso de concentración. La variación de depresores se convirtió en los principales casos de estudio, dejando a un lado el estudio de colectores. La adsorción que tienen los ácidos grasos sobre la superficie de fluorita es de naturaleza química por la presencia del ion oleato, aunque también existe un consumo extra por la presencia de iones calcio [8]. En el año 1981 se estudió la alternativa de otros colectores para flotar fluorita con sales de amonio primarias y además evaluando el efecto de la cadena hidrocarbonada [21-22].

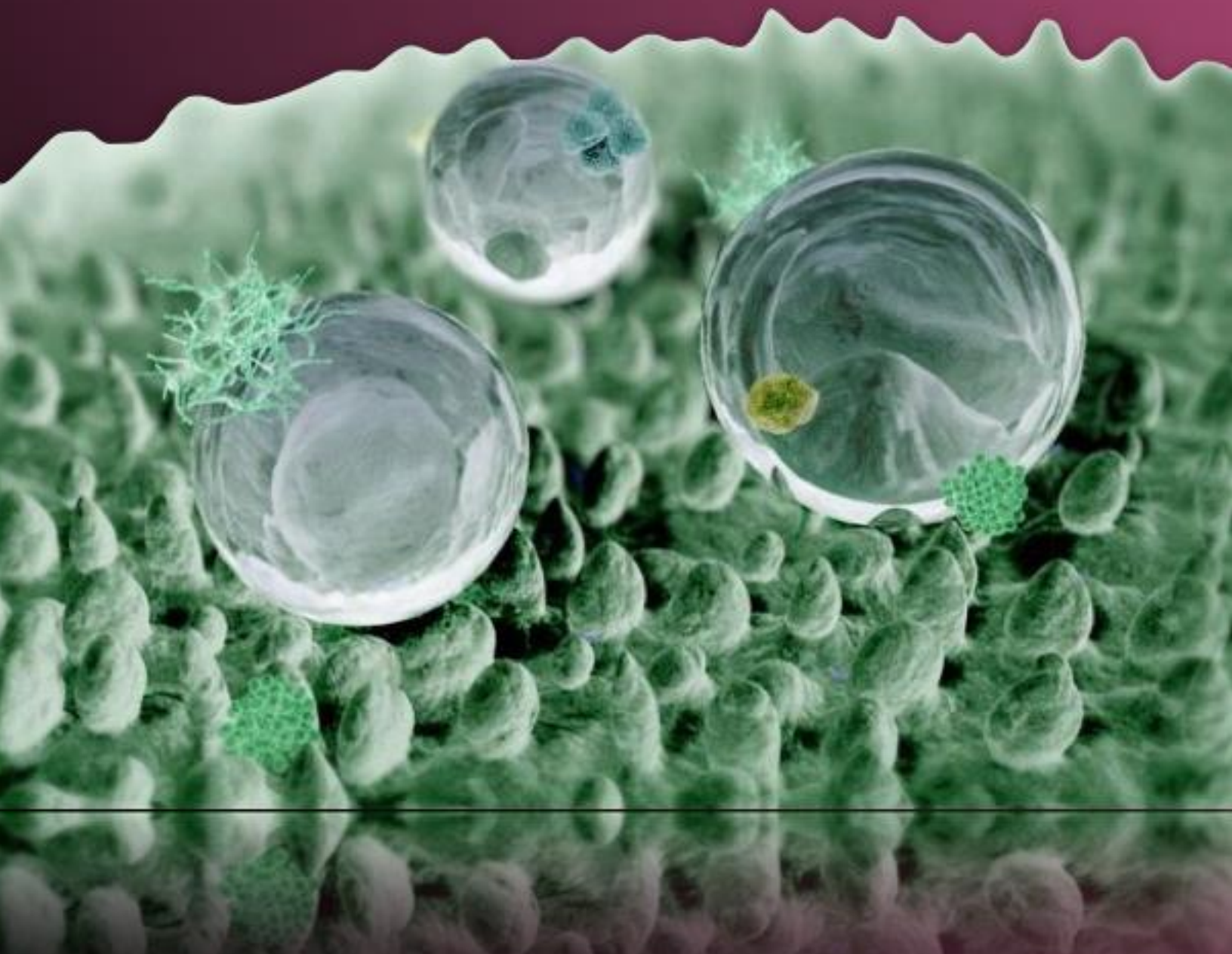
1.3.3 Espesamiento y Filtrado

El espesamiento tiene la finalidad de incrementar la concentración de sólidos por medio del asentamiento de los sólidos, la unidad minera Mexichem Flúor cuenta con un espesador cilíndrico continuo con brazos mecánicos ($\phi=12.5$ m, $h=4$ m, 11 HP y 6.5 RPM), utilizando para el arrastre de concentrado final y con capacidad de 300 t. El lodo espesado se deposita en la base cónica y es arrastrado mediante un mecanismo de rotación lento hasta el punto central de descarga, dejando un producto con 70% sólidos.

El concentrado espesado es llevado a un filtro, en el cual se realiza la separación de las partículas sólidas del agua, haciéndola pasar a través de un medio filtrante en el que se acumulan los sólidos. La planta de beneficio cuenta con un filtro continuo de tambor al vacío con un diámetro de 4 m, obteniendo una torta de concentrado de 1.27 cm ($\frac{1}{2}$ in) de espesor con menos de 10 % de humedad, produciendo aproximadamente 35 toneladas de producto final por hora. El agua recuperada por el filtro rotatorio es recirculada al proceso de espesamiento.

Capítulo 2

Fundamentos



2.1 Fundamentos de flotación

El proceso de flotación por espuma es uno de los métodos más conocidos de concentración de minerales, el cual consiste en la separación de sólidos por medio de la adhesión de burbujas, en este proceso fisicoquímico interactúan tres fases sólido, líquido y gas. De acuerdo a las propiedades superficiales del material de interés éste puede ser concentrado por flotación, dado que la mayoría de los minerales presentan un carácter hidrófilo (afinidad por el agua) es necesario la modificación de la superficie, con la finalidad de hacer hidrófoba dicha superficie.

La fase sólida corresponde a las partículas de mena y ganga, la fase líquida es el medio acuoso en el que se mantienen los sólidos en suspensión, así como los reactivos de flotación, y por último la fase gas que es la encargada de llevar los sólidos deseados a la superficie.

Dentro de los sistemas de flotación se pueden presentar reacciones químicas o interacciones físicas afectan la flotabilidad, por ejemplo: oxidación, hidratación e hidrólisis en la cercanía del mineral, que pueden causar un cambio en las propiedades del mineral. Por mencionar algunas: [15].

- Interacción de las moléculas de agua con el mineral
- La formación de la doble capa.

La orientación de las capas de agua alrededor del mineral tiene un efecto sobre la mojabilidad de los sólidos, también como en la naturaleza de la adsorción en una interfase. Además, la doble capa puede controlar el proceso de flotación de muchas maneras, como son:

- El signo y tamaño de la carga superficial controla la adsorción física de los colectores de flotación
- Una alta carga superficial puede inhibir la adsorción química de los colectores.
- La floculación y dispersión de las suspensiones de mineral están controlada por la doble capa eléctrica.

- La doble capa sobre burbujas de aire tiene un efecto significativo sobre la naturaleza de los sistemas de flotación.

Los minerales están clasificados con base a la flotabilidad y los grupos en que están divididos son:

1. Naturalmente hidrófobos
2. Minerales flotables con colectores
3. Minerales solubles en ácidos o sensibles a ácidos
4. Óxidos y mezclas de silicatos generalmente insensibles a ácidos.
5. Silicatos que forman rocas monominerales.

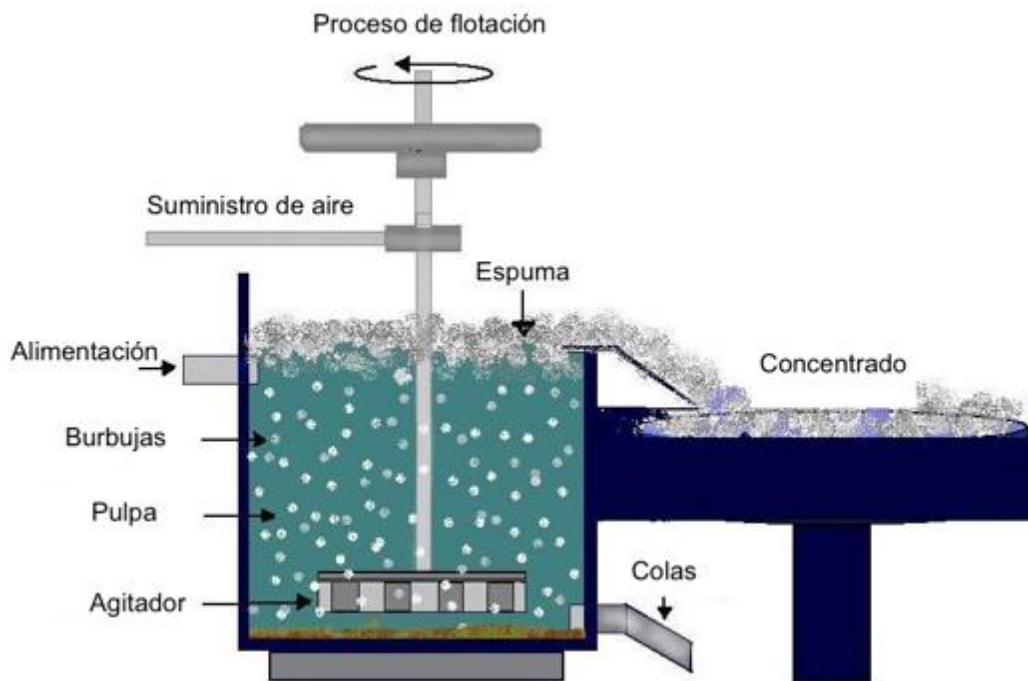


Figura 4 Esquema de flotación [46].

En la Figura 4 se muestra un esquema de flotación, en el cual se observa la separación de las partículas flotables mediante la adhesión de burbujas (concentrado) y el asentamiento de las partículas en el fondo (colas).

2.2 Termodinámica de flotación

La flotación involucra la inyección de aire (burbujas) y por medio de un agitador se mantienen a las partículas en suspensión, las burbujas se adhieren a las superficies hidrófobas y se transfieren a una fase de espuma. Para que ocurra la adhesión a las burbujas y la agregación es determinada por el grado de mojabilidad del mineral. La estabilidad de esta adhesión se mide por el ángulo de contacto desarrollado entre las tres fases, como se observa en la Figura 5.

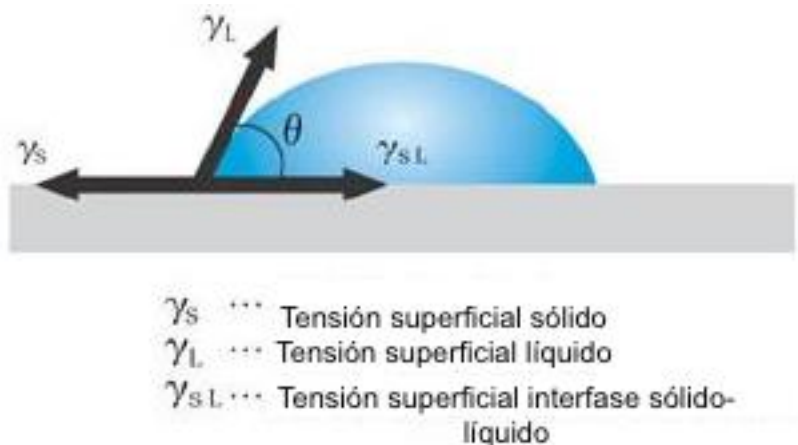


Figura 5 Representación de las fuerzas de equilibrio entre las fases líquido-sólido-gas durante la flotación [47].

Cuando la burbuja de aire no desplaza la fase acuosa, el ángulo de contacto es cero. Por otro lado, el desplazamiento completo del agua representa un ángulo de contacto máximo de 180° . Los valores de ángulo de contacto entre estos dos extremos proporcionan una indicación del grado de hidratación superficial, o, a la inversa, el carácter hidrófobo de la superficie.

No hay sólidos conocidos que exhiban un ángulo de contacto mayor a 108° que es el valor obtenido para el teflón. Existen minerales naturalmente hidrófobos, como el carbón, molibdenita, azufre y talco, los cuales exhiben ángulos de contacto menores a 108° . La mayoría de los minerales son hidrófilos y, como tales, deben adquirir su carácter hidrófobo por la adsorción de surfactantes, llamados colectores, para que ocurra la adhesión a la burbuja de aire. El equilibrio de las tres fases entre la burbuja de aire, superficie mineral y

agua puede describirse por las *tensiones interfaciales* respectivas de acuerdo con la ecuación de Young (2.1):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.1)$$

El cambio de energía libre por unidad de área que corresponde al proceso de adhesión (el desplazamiento del agua por la burbuja de aire) se refiere a la ecuación de Dupre (2.2):

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.2)$$

El cambio de energía libre puede expresarse entonces en términos del ángulo de contacto ecuación (2.3):

$$\Delta G = \gamma_{LG}(\cos \theta - 1) \quad (2.3)$$

y el proceso de adhesión es espontáneo para todos los ángulos de contacto finitos.

El cambio de energía libre para el proceso de adhesión a las burbujas corresponde a la ecuación (2.4), donde: ΔG , también puede describirse en términos del trabajo de adhesión, W_A , y el trabajo de cohesión, W_C , del agua.

$$\Delta G = W_A - W_C \quad (2.4)$$

Para que ocurra el fenómeno de cohesión del agua, el trabajo de adhesión, W_A , debe ser menor que el trabajo de cohesión del agua, es decir:

$$W_A < W_C \quad (2.5)$$

El trabajo de adhesión es definido como el trabajo requerido para remover líquido de la superficie sólida dejando una capa de agua adsorbida en equilibrio con una fase de gas saturado. El trabajo de adhesión se ha mostrado que consiste de tres componentes:

W_I -Energía de ionización, que surge de las fuerzas de atracción coulómbicas en la superficie sólida.

W_H -Energía del enlace de hidrógeno, que surge de fuerzas de coordinación, la interacción dipolo del solvente con la superficie sólida,

W_D - Energía de dispersión, que surge de la interacción del solvente con dipolos inducidos en la superficie sólida.

$$W_A = W_I + W_H + W_D \quad (2.6)$$

El trabajo de cohesión para agua es la energía requerida para crear una nueva superficie en la interfase aire/agua, es decir $2\gamma_{LG}$. De este, aproximadamente 30% se debe a fuerzas de dispersión, y el balance se debe a fuerzas polares, principalmente enlace de hidrógeno. Ya que W_D es menor a 146 ergs/cm^2 para sólidos, todos los sólidos serían naturalmente hidrófobos si solo se involucraran fuerzas de dispersión. La presencia de grupos iónicos y enlace de hidrógeno, sin embargo, resulta en la humectación de la mayoría de superficies sólidas.

En el caso de minerales que contengan oxígeno, las energías de ionización y de enlace de hidrógeno son grandes relativas a la energía de dispersión y al trabajo de cohesión. En el caso de silicio, por ejemplo, $W_D = 102 \text{ erg/cm}^2$ y $W_H + W_I = 368 \text{ erg/cm}^2$, con $W_H \gg W_I$ excepto a altos valores de pH. Estas poderosas fuerzas resultan de la interacción entre agua y grupos silanol, SiOH, que se forman cuando se exponen al agua superficies recién formadas de sílice.

Como parte de este fenómeno que determina si el agua es o no desplazada de la superficie por una burbuja de aire, ocurre una separación de carga entre la fase sólida y acuosa, y el sólido adquiere una carga superficial respecto a la fase acuosa. Frecuentemente, la movilidad de la carga en la fase sólida es restringida y limitada a átomos superficiales ordenados, mientras la carga en la fase acuosa es móvil y se distribuye en una región adyacente a la superficie sólida

2.3 Reactivos de flotación

Los reactivos utilizados en flotación son los encargados de modificar las condiciones superficiales de la partícula (mineral), promover la interacción entre la superficie y burbuja, mantener las condiciones de espuma estable y altura. Para hacer que la superficie de mineral sea hidrófoba se utilizan conocidos como *colectores* y los cuales son también un tipo

de tensoactivos. Los cuales pueden interactuar con la superficie de los minerales de manera física o química. Dichos compuestos son utilizados de acuerdo a la naturaleza del mineral.

Como su nombre lo dice la flotación por espuma utiliza una espuma estable que promueva la separación de partículas de valor mediante burbujas de aire, con suficiente estabilidad para que las partículas hidrófobas sean capturadas por ellas. Así mismo estos reactivos son tensoactivos utilizados en el proceso de flotación.

Además de los *colectores* y *espumantes*, existen otro tipo de reactivos utilizados para el proceso de flotación que son encargados de modificar las condiciones superficiales de los minerales.

Los *activadores* son compuestos químicos que interactúan en la superficie del mineral ya que alteran la naturaleza química para causar una interacción con el colector. Siempre que se utiliza un colector es necesario un pretratamiento para que ocurra un enlace estable.

Los *depresores* son compuestos químicos que cambian las condiciones superficiales del mineral para prevenir o inhibir la acción de colectores. Industrialmente son de gran utilidad en los esquemas de flotación debido a la necesidad de abatir la flotabilidad de algunos minerales.

Reguladores de pH o *modificadores* son con frecuencia determinantes para la concentración de minerales. Dicho control es logrado por la variación de bases y ácidos, industrialmente se utiliza carbonato de sodio, cal, ácido sulfúrico, entre otros [9].

2.4 Tensoactivos

Los tensoactivos colectores son compuestos heterogéneos que contienen un grupo funcional inorgánico aparejado con una cadena de hidrocarburo. En general el grupo inorgánico es la porción de la molécula colectora que se absorbe en la superficie, mientras la cadena de hidrocarburo, siendo por naturaleza no iónica, favorece la hidrofobidad del mineral.

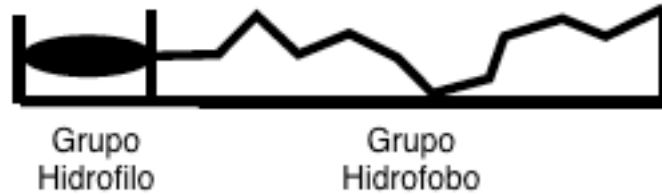


Figura 6 Representación de una molécula tensioactiva [33].

En la Figura 6 se indican los dos grupos característicos grupo hidrófobo (liófilo), el cual presenta pequeñas interacciones con el agua y grupo hidrófilo (liófilo) que presenta una gran interacción con el medio. Dichos grupos son determinantes para la adsorción y flotación de minerales.

2.5 Clasificación de Tensioactivos

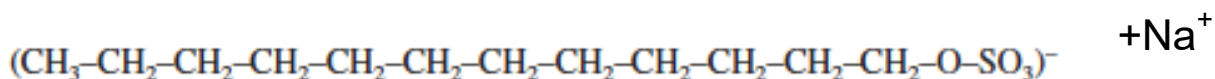
Las moléculas tensioactivas se caracterizan por la naturaleza del grupo hidrófilo, por lo cual existen grandes variedades de tensioactivos.

2.5.1 Tensioactivos Aniónicos

El tipo de tensioactivos es clasificado de acuerdo a la carga eléctrica presente en el grupo hidrófilo (negativa).

Los colectores aniónicos representan el 55% de los tensioactivos producidos anualmente, los más comunes son los ácidos carboxílicos de cadena larga, mejor conocidos como jabones y algunos sulfanatos [30].

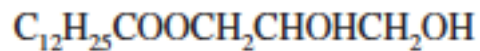
Un ejemplo de tensioactivo aniónico es: Dodecilsulfato sódico.



2.5.2 Tensoactivos No iónicos

Este tipo de tensoactivos se caracterizan por no ionizarse, pero por algunos grupos funcionales solubilizantes este se solubiliza por las partes liófilas presentes. Tal es el caso de los grupos con alcoholes grasos, fenoles, entre otros [29].

Un ejemplo de tensoactivo no iónico es: glicerol de monolaurato.



2.5.3 Tensoactivos Anfóteros

Los tensoactivos anfóteros se caracterizan por mantener una carga en particular para cada intervalo de pH (intervalo de acción).

Este tipo de tensoactivos presentan grupos funcionales catiónicos y aniónicos, además de la cadena hidrocarbonada que es propia de los tensoactivos. Son completamente estables en medio ácido y alcalino [28,29].

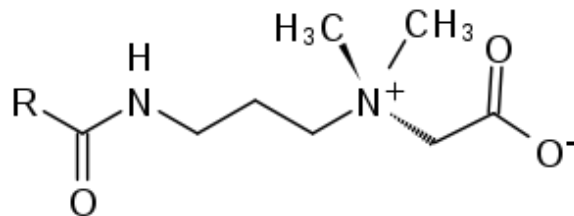


Figura 7 Tensoactivo anfótero (Betaínas) [48].

2.5.4 Tensoactivos Catiónicos

El único colector catiónico usado en la industria es la amina. Este reactivo se ioniza en solución acuosa por protonación. En el caso de dodecil amina:



Las aminas están clasificadas como primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias dependiendo del número de radicales hidrocarburo enlazados al átomo del nitrógeno. Si solo está presente el grupo de hidrocarburo, con dos átomos de hidrógeno, se le conoce como amina primaria. De manera análoga, las aminas que tienen 2, 3 y 4 grupos hidrocarburo se nombran (amina secundaria, terciaria y cuaternaria, respectivamente). Adicionalmente, existen variaciones en el ordenamiento de la cadena hidrocarbonada de la amina. Las aminas pueden ser alquilo, arilo y alquilarilo.

Las aminas primaria, secundaria y terciaria, son bases débiles, mientras que las aminas cuaternarias, son bases fuertes. Las aminas cuaternarias están completamente ionizadas en todos los valores de pH, mientras que la ionización de aminas primarias, secundarias y terciarias, dependen del pH [28]. Por ejemplo: Dodecil amina.



Figura 8 Colector catiónico (dodecilamónio) [49].

2.6 Fenómenos de adsorción

La adsorción es el fenómeno de concentración de moléculas (adsorbato) en una interfase de material (adsorbente), en el caso de estudio se forma una interfase líquido-sólido. [12]

Existen dos mecanismos que involucran la adsorción de tensoactivos sobre superficies minerales, los cuales son:

- A. Adsorción Física (Fisorción): Es caracterizada por las interacciones eléctricas entre la molécula de tensoactivos y la carga superficial del mineral. Las fuerzas de Van der Waals son las más comunes, el cual puede ser fácilmente revertir y el tensoactivo mantiene su identidad.
- B. Adsorción Química (Quimisorción): Como su nombre lo dice involucra la formación de una sustancia nueva en la superficie por reacción química entre colector y mineral. No es

fácilmente reversible por la complejidad del enlace. Por la reacción química el adsorbato puede perder su identidad. [13]

2.6.1 Mecanismos de adsorción

Como se menciona anteriormente la adsorción puede ser de dos naturalezas, pero los mecanismos en que se presenta son variados los más comunes son:

1. Intercambio Iónico: Este mecanismo involucra la sustitución de contraiones adsorbidos en la superficie con iones de surfactante del mismo signo.
2. Emparejamiento Iónico: Involucra la adsorción de iones de surfactante desde la solución hacia los espacios superficiales no ocupados por contraiones.
3. Interacciones Ácido-Base: El mecanismo se da por la formación de puentes de hidrógeno entre la superficie y surfactante.
4. Enlace Hidrófobo: Este ocurre cuando la adsorción de una molécula surfactante desde el seno de la fase líquida se enlaza junto con otra molécula adsorbida ya en la superficie.

2.7 Tensoactivos utilizados en flotación de fluorita

2.7.1 Ácidos Grasos

Los ácidos grasos son colectores a los cuales pertenece el ácido oleico industrial, el oleato de sodio, los ácidos grasos sintéticos, entre otros. Son compuestos industriales, cuya parte activa de flotación son los ácidos carbónicos con forma general $R - COOH$, siendo R el radical hidrocarbonado con un número de C entre 12 a 18.

Los ácidos grasos superiores son ácidos débiles. Se ionizan en solución acuosa acorde a la ecuación:



La constante de equilibrio o la constante de acidez no excede el valor de 1.2×10^{-5} a $25^{\circ}C$ y el cual disminuye conforme la cadena de carbonos aumente. Los ácidos grasos puros son

sustancias sólidas. Estos ácidos de cadena larga son insolubles en agua y se disuelven bien en disolventes orgánicos.

La neutralización de estos compuestos con álcalis, forma sales metálicas u óxidos, como las aminas forman sales, se conocen como jabones.



Estos jabones formados alcalinos son solubles en agua, y de fácil hidrolización, produciendo la reacción alcalina.



En trabajos previos se ha estudiado el efecto que tienen los ácidos grasos sobre la superficie de fluorita, la cual ha sido utilizada desde hace mucho tiempo y presenta una adsorción química entre los ion oleato y calcio [8,33].

2.7.2 Aminas

Las aminas pueden ser clasificadas como primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias. Las cuales provienen del amoníaco, la denominación de la amina proviene de los radicales hidrocarburos que entran en su composición. Existen estudios previos en donde utilizan sales de amonio primarias (cloruros de decilamonio, dodecilamonio y tetradecilamonio) [21], para la flotación de fluorita y potencial ZETA a determinado pH. Las conclusiones fueron satisfactorias ya que las aminas se adsorben preferentemente sobre la superficie de fluorita debido a que los colectores catiónicos cambian el signo del potencial ZETA.

Otro reactivo utilizado como colector catiónico son las sales de amonio cuaternarias, debido a sus grandes propiedades tensoactivas.

En este trabajo se utilizará una amina cuaternaria: Didecil dimetil cloruro de amonio, representado en la Figura 9.

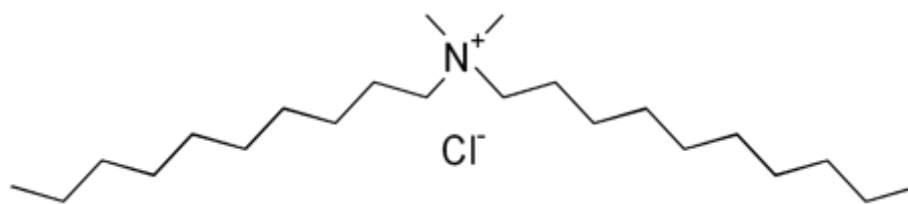


Figura 9 Molécula de Didecil Dimetil Cloruro de Amonio DDCA.

2.8 Tubo Hallimond

El tubo Hallimond es un equipo utilizado para realizar pruebas de flotación con mínimas cantidades de material (1-5g), el objetivo del tubo Hallimond es utilizar las menores cantidades de material y reactivos posibles, por lo cual el equipo está diseñado para evaluar el efecto de los colectores ya que las burbujas que se forman por el vidrio simulan el efecto del espumante [23-27]. En la Figura 10 se observa un esquema de tubo Hallimond indicando las partes que lo conforman.

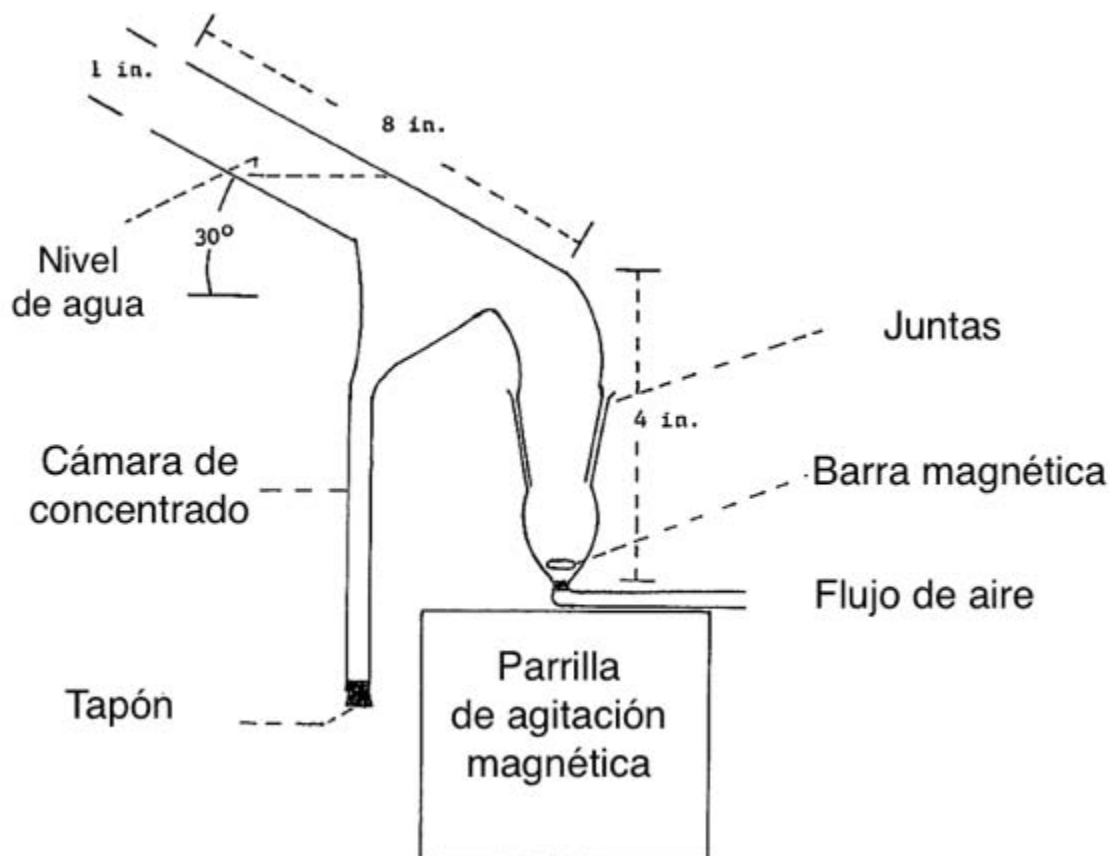


Figura 10 Esquema de Tubo Hallimond [23].

2.9 Química de superficies

La química de superficies es la encargada del estudio físico-químico de interacciones entre fases diferentes (sólido, líquido y gas). Las fases en contacto difieren en propiedades y en donde existe una zona delimitada que es la transición entre las fases, a esta zona se le conoce como interfase. En la interfase se ubica la mayoría de las interacciones entre las dos fases.

En los sistemas de flotación, los sólidos son heterogéneos dentro de la naturaleza, los cuales pudieran llegar a tener sitios con energía diferentes, debido al arreglo de los átomos en las superficies. Dependiendo del método de preparación de superficie, la concentración de los átomos pudiera llegar a variar y por consecuencia provocar la diferencia en la estructura superficial y energética.

2.10 Coloides

Los coloides son sistemas de dos componentes o más en los cuales no existe una homogenización entre dichos componentes. En estos sistemas coloidales se presenta una fase dispersa (menor proporción) y una fase continua (mayor proporción). Como se muestra en la Tabla 2 enlista los sistemas coloidales y algunos ejemplos de los mismos [34].

Tabla 2 Sistemas coloidales [34].

Fase→ Medio↓	Sólido	Líquido	Gas
Sólido	Vidrio Cerámicas Rocas	Terrenos húmedos Tejidos blandos estructurados por células	Materiales porosos Adsorbentes Pan, etc.
Líquido	Soles Geles	Emulsiones	Espumas Líquidos hirviendo
Gas	Aerosol Humos	Aerosol Nieblas	(atmósfera)

Los sistemas coloidales muestran un intervalo de tamaños entre 1 nm a 10,000 nm, a pesar de que en el proceso de flotación las partículas sólidas presentan mayor tamaño de partícula, se pueden tomar como sistemas coloidales y los conceptos teóricos son aplicables [35-37].

2.11 Doble Capa

La mayoría de las sustancias sólidas adquieren una carga superficial neta cuando se ponen en contacto con un medio polar (agua). Esta carga superficial influye en la distribución de los iones cercanos en el medio polar, de manera que los iones de carga opuesta (contra-iones) son atraídos a la superficie y los de carga similar (co-iones) son alejados de la superficie por repulsión.

La doble capa se considera constituida por dos regiones: una región interior la cual se encuentra compacta, en la que entran en contacto directo la superficie y los contra-iones (Capa de Stern) del medio acuoso. La segunda es la que involucra un arreglo entre los co-iones y los contra-iones alejados de la superficie, esta capa se caracteriza por no tener un límite fijo, por lo cual se traza un plano de cizallamiento entre los contra-iones adsorbidos y los co-iones en un arreglo menos estricto y sin repulsión (Capa Difusa) [11].

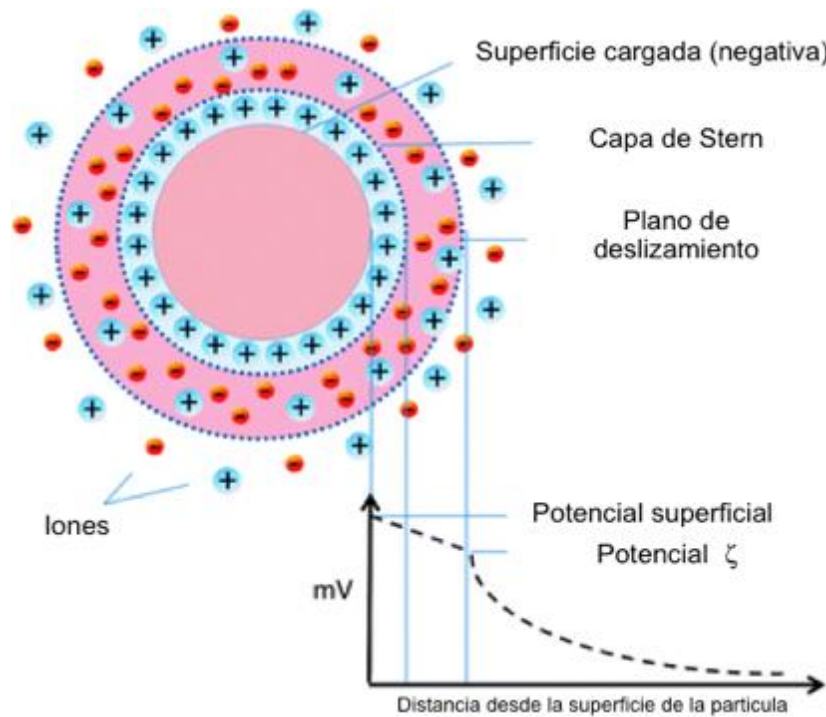


Figura 11 Representación de la doble capa [35].

2.12 Potencial ZETA

Las interacciones entre los distintos componentes que se encuentran en disolución y las superficies sólidas presentes en ella son de enorme importancia en muchísimos aspectos de nuestra vida diaria, tales como por ejemplo, detergentes, pinturas, cosméticos, pesticidas y productos farmacéuticos. La mayoría de estas aplicaciones suponen la dispersión de partículas sólidas en disoluciones acuosas.

Las propiedades y el comportamiento de cualquier material pueden verse altamente afectado por la carga en su superficie. El potencial ZETA es un indicador de la carga superficial y su medición proporciona una información clara para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga [13]. Debido a que la adsorción de cualquier ion depende de su estructura química, de su concentración en disolución, así como de la estructura superficial del sólido.

La adsorción es la capacidad de los substratos sólidos de atraer a sus superficies moléculas de gas o líquidos los cuales están en contacto directo. Tomando como ejemplo de interacciones físicas las fuerzas como Van der Waals y fuerzas electroestáticas son las más comunes para la interacción entre las moléculas adsorbidas (doble capa) y a los átomos del substratos.

Por un lado, los adsorbentes polares o liófilos, son aquellos que sus átomos presentan afinidad hacia sustancias polares como el agua o los alcoholes, como ejemplo los aluminosilicatos. Por otro lado se encuentran los adsorbentes no polares o liofóbos que no interaccionan con el agua, por ejemplo la mayoría de los polímeros.

Cuando dos fases se hallan en contacto, generalmente se desarrolla una diferencia de potencial entre ellas. La región que se encuentra entre las dos fases está marcada fuertemente por una separación de cargas eléctricas. Por lo tanto, sobre la superficie del sólido, existe un exceso de carga de un determinado signo, que es neutralizado por la carga de signo contrario que se encuentra distribuida de alguna manera a lo largo de la disolución.

Suponiendo, la superficie de la fase sólida en agua se encuentra positivamente cargada, su potencial electrostático será positivo respecto a la disolución; y si ésta contiene iones disueltos, cuando más se aleja de la superficie sólida y más se adentra en la disolución, el potencial decrecerá, más o menos regularmente hasta un valor igual a cero infinitamente

lejos de la superficie. La región donde el sólido tiene un potencial electrostático positivo, acumulará un exceso de cargas negativas y repelerá los iones positivos del electrolito. La disposición de las cargas positivas en la superficie del sólido y en la disolución, se conoce comúnmente como la doble capa eléctrica en la interfase.

En los experimentos electrocinéticos, se aplica una fuerza exterior al sistema sólido/líquido y se genera un movimiento relativo del líquido respecto al sólido. Este hecho genera una separación de carga en la doble capa eléctrica. Los iones que se encuentran unidos fuertemente a la superficie sólida, permanecerán igual, mientras que los iones unidos más débilmente, se moverán conjuntamente con la fase líquida. Uno de los conceptos más importantes a introducir es el plano o superficie de cizalla. Este es un plano imaginario que se considera muy cercano a la superficie del sólido y dentro del cual el líquido es estacionario. El potencial ZETA es el potencial localizado en el plano de cizalla, dividido por la superficie cargada y la disolución electrolítica, de otra manera el potencial entre las fronteras de la fase móvil y estacionaria se le conoce como potencial ZETA. Si la fuerza externa aplicada es conocida, el potencial ZETA permite caracterizar el equilibrio entre los iones que se encuentran en la disolución electrolítica y los absorbidos en la superficie sólida.

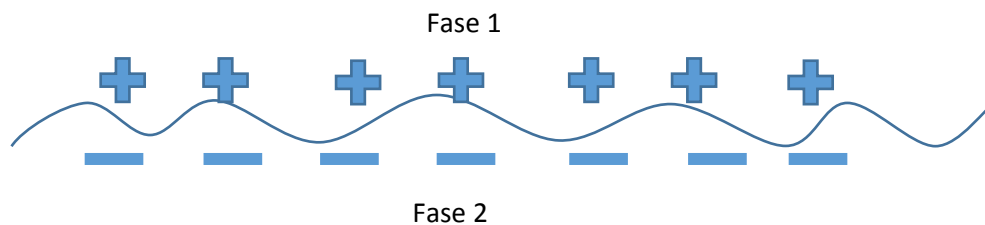


Figura 12 Representación de la posible distribución de cargas alrededor de una superficie [35].

En la Figura 12 se observa una distribución de cargas entre dos fases que están en contacto. Cabe resaltar que las interacciones son meramente por diferencia de carga y se consideran superficies planas. Un esquema de la orientación que ocurre a los iones dentro de un líquido polar, cuando se agrega una partícula de mineral se observa en la Figura 13, en donde las cargas de H^+ y OH^- llegan a un equilibrio. El equilibrio en estos sistemas es un factor determinante para la determinación del potencial ZETA.

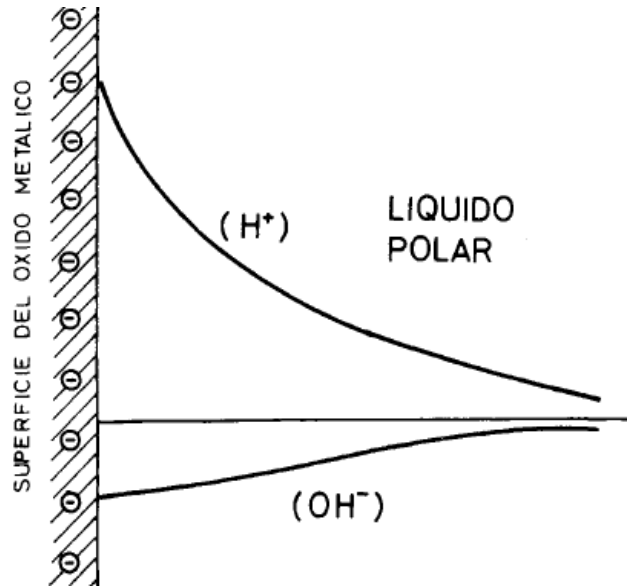


Figura 13 Gradiente de concentración de iones H^+ y OH^- [33].

Existen diferentes métodos para medir potencial ZETA, en este caso de estudio se efectuó a través del fenómeno de electroforesis. Este método se caracteriza por una fase líquida o gas (fase continua), en la que la segunda fase es suspendida como partículas de sólido o líquido, por lo que a las partículas pueden inducirse un movimiento por medio de la aplicación de un campo eléctrico a través del sistema (Figura 14). Esto es llamado electroforesis. La medición de la velocidad de las partículas bajo un conocido campo externo ofrece información acerca de su carga eléctrica neta, o de su potencial de superficie con respecto al volumen de la fase suspendida.

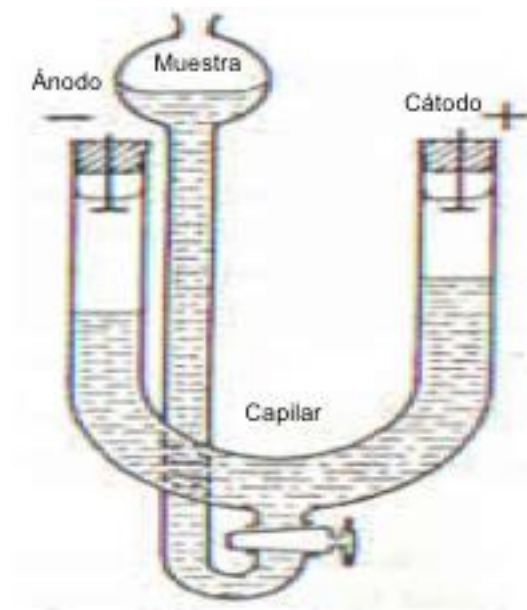


Figura 14 Sistema de electroforesis [35].

2.12.1 Modelos y aplicación

Existen 4 modelos de suma importancia para la explicación del fenómeno [17].

1. Modelo de Hückel. El cual se aplica a partículas de radio pequeño ($a \ll \lambda$), donde a es el diámetro de la partícula). Cuando una partícula está suspendida en un medio líquido y sometida a la acción de un campo eléctrico E , se produce una fuerza.
2. Modelo de Smoluchowsky. Si al contrario se supone que el espesor de la doble capa eléctrica es pequeño respecto al diámetro de la partícula ($a \gg \lambda$), entonces se puede tomar como aproximación la de una superficie plana y se obtiene una velocidad igual y de signo contrario (ya que la superficie posee una carga neta de signo contrario a la de la capa difusa) a la velocidad de deslizamiento.
3. Modelo de Henry. En este modelo la partícula y la capa difusa están sometidos al mismo campo eléctrico.

4. Efecto Retardador. Cuando una partícula se desplaza, los iones de la capa difusa se quedan “atrás” en la cola, y nuevos iones “ingresan” en la capa difusa “delante” de la partícula.

Como se ha mencionado anteriormente los métodos para la determinación de potencial ZETA, son variados pero para cada fenómeno guarda una relación estrecha con los valores determinados, por lo tanto si se hacen determinaciones de movilidad electroforética y potencial de sedimentación, los valores obtenidos serán iguales.

2.13 Dispersión de partículas

La dispersión sólido-líquido ha sido definida como la distribución y concentración de partículas suspendidas en un líquido, en el cual estas partículas permanecen concentradas homogéneamente con el decrecimiento progresivo de volúmenes, de tal manera que el número de partículas sólidas por unidad de volumen líquido es estadísticamente constante; las dispersiones son consideradas como sistemas bifásicos donde las partículas constituyen la fase dispersante o medio de dispersión.

2.13.1 Teoría de DLVO

La teoría de DLVO (Deyaguin-Landau-Verwey-Overbeek), explica la dispersión y agregación de partículas en suspensión. Dicha teoría toma las interacciones de fuerzas opuestas que actúan sobre la superficie partículas sólidas. La teoría establece que el efecto resultante de la interacción de las fuerzas contribuyentes determinara si las partículas se mantienen dispersas o agregadas.

Las fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas son determinadas las fuerzas usadas para el entendimiento de la teoría clásica DLVO. De acuerdo con esta teoría la energía total V_T es la suma de la energía de interacción electrostática V_e y la energía de interacción de van der Waals V_d , la cual se escribe de la siguiente forma:

$$V_t = V_e + V_d \quad (2.11)$$

En la Figura 15 se observa la representación de los 2 términos de la fuerzas predominantes en la teoría clásica las fuerzas de repulsión (electrostática) y fuerzas de atracción (van der

Waals), la Figura 15 muestra el la energía libre con respecto a la distancia entre partículas. Si la energía térmica es más alta que la barrera de energía, las partículas pueden aproximarse una con otra y alcanzar un mínimo secundario en el cual es fácil de romper los agregados que se forman.

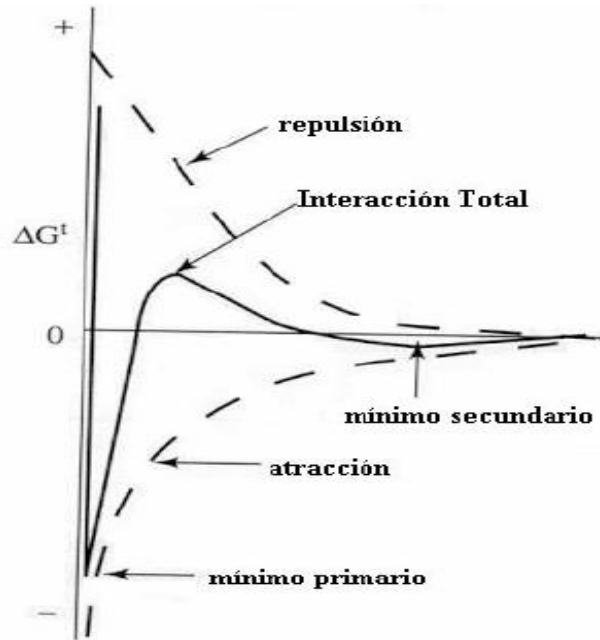


Figura 15 Interacción energética entre fuerzas de atracción y repulsión en función de la distancia [44].

2.13.2 Teoría de DLVO extendida

La teoría clásica falla cuando dos superficies de partículas son próximas entre sí, a unos pocos nanómetros, esa teoría no puede describir las interacciones que se realizan entre partículas hidrófobas o entre partículas hidrófilas. La agregación de coloides hidrófobos ha sido observada en presencia de la repulsión electrostática mientras que los coloides hidrófilos son estables en puntos isoeléctricos.

La teoría extendida involucra las fuerzas repulsivas de hidratación entre partículas hidrófilas, fuerzas hidrófobas, fuerzas repulsivas estéricas entre compuestos poliméricos y atracción magnética, por lo cual la energía total entre partículas es:

$$V_T = V_e + V_d + V_{HR} + V_{HA} + V_{MA} \quad (2.12)$$

Dónde: V_{HR} son las fuerzas repulsivas de hidratación, V_{HA} corresponde a las fuerzas hidrófobas y V_{MA} corresponde a la energía de atracción magnética [45].

2.14 Estabilidad coloidal

La estabilidad coloidal es de ayuda para saber si un sistema de flotación se podrá llevar a cabo, debido a que se busca establecer que las partículas en la celda de flotación se mantengan en suspensión, las cuales tienen mayor probabilidad de ser captadas por una burbuja, si estas llegaron a adsorber moléculas de colector en su superficie.

De acuerdo con lo establecido con el potencial ZETA, que es una aproximación hacia el potencial superficial, se ha establecido una serie de valores que pueden ayudar a clasificar el fenómeno esperado en el sistema coloidal esperado.

Tabla 3 Valores de potencial ZETA y su significado dentro de los sistemas coloidales [15].

Evaluación de estabilidad	Potencial ZETA (mV)
Máxima aglomeración y precipitación	± 0 a 5
Región de gran aglomeración y precipitación	± 5 a 10
Inicio de aglomeración	± 10 a 15
Inestabilidad	± 16 a 30
Estabilidad media	± 31 a 40
Buena estabilidad	± 41 a 60
Muy buena estabilidad	± 61 a 80
Estabilidad completa	± 81 a 100

Como se observa en la Tabla 3, existen una serie de valores que caracterizara un coloide esto es debido a la presencia de iones determinantes que afecten el acomodamiento de los iones en la doble capa. Por ejemplo para una máxima aglomeración se observan que los valores de potencial ZETA son $0 \dots \pm 3$ mV, lo cual indica que nuestras partículas de estudio tenderán a aglomerarse y esto es debido a que la doble capa se comprime hasta un punto crítico, en donde predominaran las fuerzas de atracción sobre las fuerzas de repulsión.

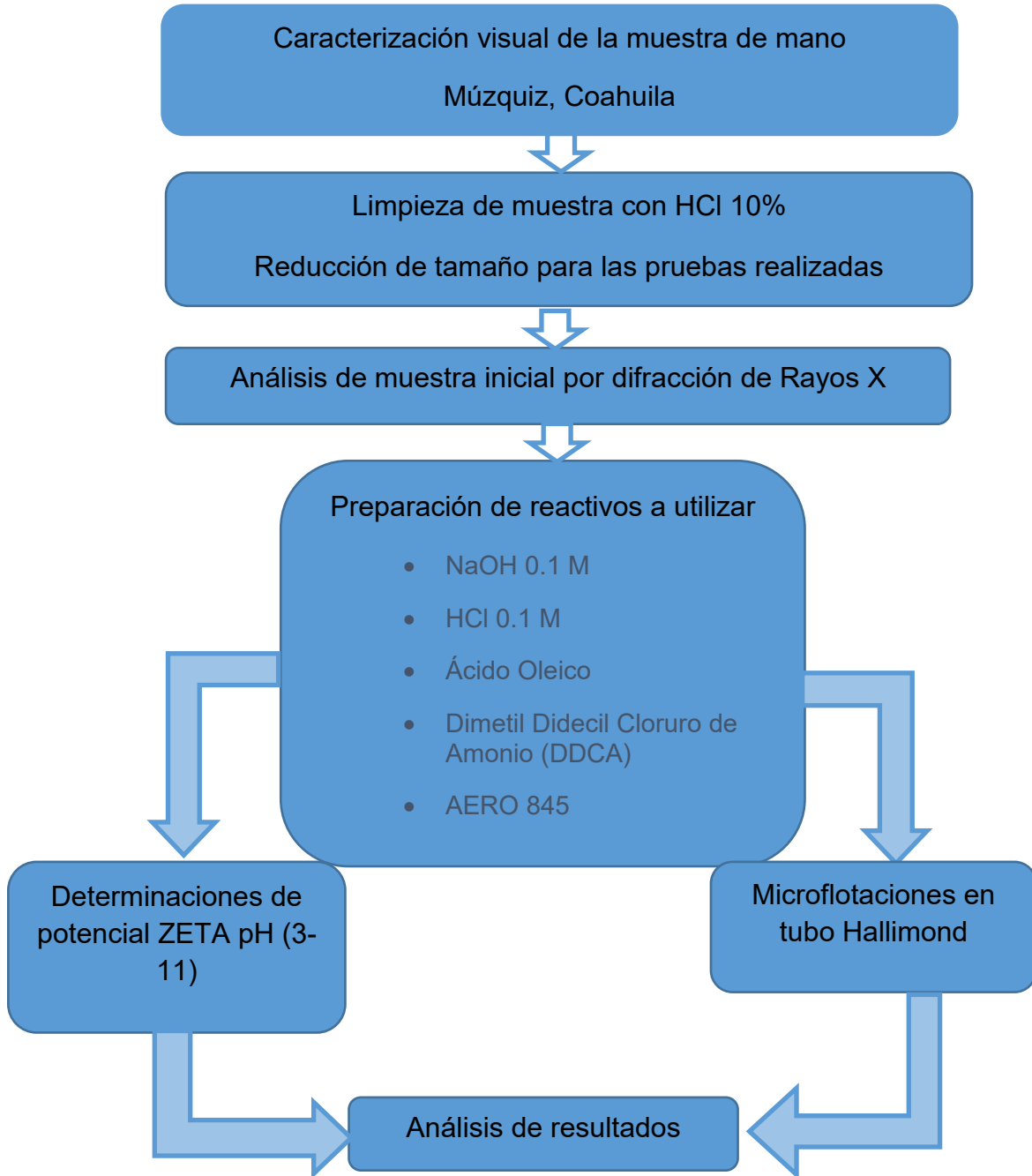
Capítulo 3

Metodología



3.1 Diagrama de flujo

A continuación se muestra un diagrama de los pasos seguidos en la experimentación realizada.



3.2 Procedimiento experimental

La muestra utilizada en esta experimentación proviene de Múzquiz, Coahuila, como se observa en la Figura 16 se trata de una muestra de pequeña con gran presencia de calcita en su superficie.



Figura 16 Muestra de mano utilizada durante la experimentación.

De la muestra de mano se extrajeron los cubos que tuvieran una excelente exfoliación, ya que es el sistema cristalográfico propio de la fluorita. Los cubos cortados se llevaron a un lavado con HCl al 10% para eliminar impurezas de calcita que eran las de mayor proporción y se realizó un lavado con agua destilada. Se llevaron los cubos a pulverizar en un mortero de agata para evitar la contaminación por la molienda en algún otro medio molurante.

En la Figura 17 se muestra el mortero de agata utilizado en la molienda. Para tener un control de las partículas de los experimentos y se analizó por vía granulométrica.



Figura 17 Mortero de Agata empleado para la molienda.

Las secciones de cribas seleccionadas para las pruebas de Flotación y potencial ZETA fueron (-250+325) y (-325+400) respectivamente. Se buscó un tamaño de partícula pequeño para las mediciones de potencial ZETA, mientras que en las pruebas de tubo Hallimond se estableció ese intervalo porque el vidrio poroso del tubo Hallimond tiene un determinado tamaño y partículas muy finas quedan atrapadas en este.

Para caracterizar el ejemplar se realizó un análisis por difracción de rayos X, por lo cual la muestra se pulverizó y homogenizó para el análisis. Se utilizó un equipo PANalytical en el Instituto de Geología de UNAM (Figura 18). Durante el análisis de difracción de rayos X, se colocó un anticátodo de cobre con portamuestra de fondo, el análisis se extendió por una hora, con un ángulo de incidencia de 70° y un área de trabajo fue de una máscara de 10 mm.



Figura 18 Equipo PANalytical para difracción de rayos X.

Los reactivos utilizados para ajuste de pH fueron NaOH y HCl, provenientes de Reactivos Química MEYER. Por otra parte los tensoactivos utilizados fueron adquiridos en el laboratorio de la Farmacia París. Se utilizó agua destilada conforme a lo requerido en las mediciones de potencial ZETA y en pruebas de flotación para mantener las condiciones de trabajo.

Para preparar el colector Ácido Oleico se emulsionó sin utilizar un emulsificante y solamente se hizo con agitación, con la finalidad de tener una solución más homogénea y libre de algún otro tensoactivo que pudiera adsorberse sobre la superficie de mineral. El ácido oleico al estar en fase líquida fue emulsificado con agua destilada a la concentración deseada, se utilizó un agitador marca IKA modelo ULTRA TURRAX T18, la velocidad de emulsificación fue de 2500 RPM durante 15 min. En la Figura 19, se observa la emulsificación de ácido oleico, en donde se colocó el agitador en la parte superior.

En la Figura 20 se observa al ácido oleico emulsificado, por el color blanco homogéneo. No se realizó alguna prueba para determinar la estabilidad en la emulsión, pero se midió el tiempo de estabilidad antes de observar la separación de fases, el tiempo aproximado de duración fue de 2 meses para visualizar las primeras gotas de aceite sobre la superficie.

El reactivo DDCA (Didecil Dimetil Cloruro de Amonio) es soluble en agua, por lo cual no se realiza una preparación anterior para poder ser utilizado como colector, el colector AERO 845 es un reactivo comercial de CYTEC que se agrega sin preparación y se emplea en concentraciones de 100-700 g/t [19].



Figura 19 Equipo IKA ULTRA TURRAX utilizado para emulsificar.

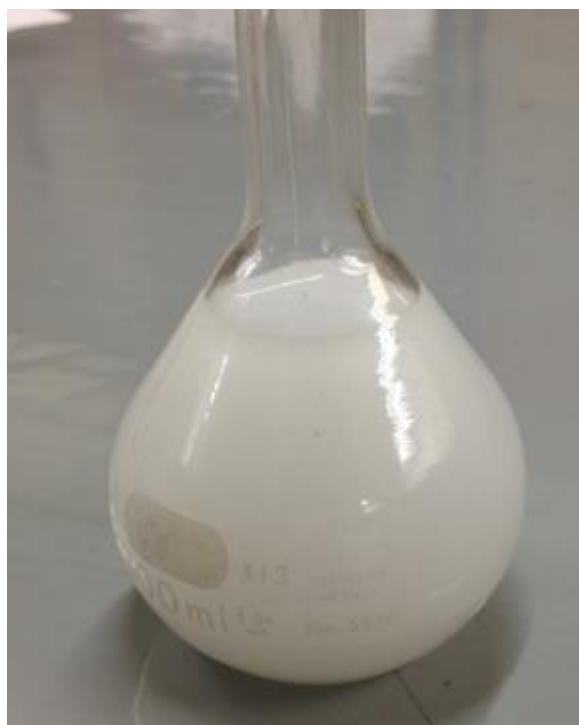


Figura 20 Ácido Oleico emulsificado.

Las pruebas de potencial ZETA se realizaron con un equipo ZETA-Meter 3.0+, como se puede observar en la Figura 21. Este equipo mide la velocidad de partículas mediante una celda de electroforesis, la fuerza motriz de partículas es debido por una diferencia de potencial aplicado por el equipo, dentro de la celda y por medio de los dos electrodos (molibdeno y platino) Figura 22.



Figura 21 Equipo ZETAMeter 3.0+ utilizado en la experimentación.



Figura 22 Electrodos de Molibdeno y Platino (izquierda y derecha respectivamente).

Para las pruebas de potencial ZETA se requirió de 10 mg de CaF_2 (0.019% sol), con la finalidad de observar adecuadamente el movimiento de las partículas sobre la celda de electroforesis. El intervalo de trabajo de las curvas de potencial ZETA fue de (3-11 pH). Se empleó una sal (NaCl), a una concentración de 1×10^{-3} M como un electrolito indiferente con la finalidad de mantener constante el espesor de la doble capa [42]. Para los experimentos que se manejaron las concentraciones de colector fueron de 100, 200 y 350 g/t, los cálculos se observan en el Anexo A. La secuencia de experimentación para la determinación de potencial ZETA fue la siguiente:

1. Las soluciones preparadas para ajuste de pH fueron 100 mL HCl y NaOH a una concentración de (1×10^{-1} M).
2. En una balanza analítica se pesaron 10 mg de mineral.
3. Se preparó una solución de 1L NaCl (1×10^{-3} M).
4. Se extrajo una alícuota de 50 mL de la solución (3) y adicionó el mineral.
5. La estabilización del pH se alcanzó con agitación de la solución.
6. Dadas las condiciones experimentales (Tabla 4) se ajustó pH y concentración de colector si fuese requerido.
7. Con las condiciones adecuadas se registraron los datos y se tomó una alícuota de 20 mL y se transfirió a la celda de electroforesis.
8. Una vez más se determinó el pH y se realizaron las mediciones de 25 partículas a un potencial de 75 V.
9. Se repitieron los mismos pasos para todas las condiciones de la Tabla 4.

Tabla 4 Condiciones experimentales para determinación de potencial ZETA.

pH		3	5	7	9	11	
Concentración colector	No. de partículas	10-20					
	Voltaje (mV)	75					
	g/t		0				
			100				
			200				
			350				
	Ácido oleico [M]		3.548×10^{-8}				
			7.096×10^{-8}				
			1.240×10^{-7}				
	DDCA [M]		2.761×10^{-8}				
			5.523×10^{-8}				
			9.666×10^{-8}				

Las pruebas de microflotaciones se llevaron a cabo en un tubo Hallimond modificado [23-27], se realizó con 1 gramo de mineral para cada prueba, dando un tiempo de acondicionamiento de 10 min, 1 min de flotación y las condiciones se ajustaron conforme a la Tabla 5, los pasos fueron:

1. Preparación de soluciones 100 mL HCl y NaOH (1×10^{-1} M), para ajuste de pH.
2. Se pesó aproximadamente 1g de mineral.
3. En un vaso de precipitados se agregó 100 mL de agua destilada (capacidad del tubo Hallimond) y se adicionó
4. Dadas las condiciones experimentales (Tabla 5) se ajustó el pH y concentración de colector si fuese requerido.

5. Después de 10 min se tomó lectura final del pH y registro.
6. Flotación durante 1 min y a un flujo de 0.5 LPM de aire.
7. Se repitieron los mismos pasos para todas las condiciones de la Tabla 5.

Tabla 5 Condiciones experimentales para microflotaciones en Tubo Hallimond.

pH		3	5	7	9	11
Masa inicial g				1		
g/t				100		
Concentración de colectores				200		
				350		
	Ácido oleico [M]			3.54032×10^{-6}		
				7.08064×10^{-6}		
				1.23911×10^{-5}		
	DDCA [M]			2.76182×10^{-6}		
				5.52364×10^{-6}		
				9.6663×10^{-6}		
Colector adicionado	AERO 845 mL			1.0989×10^{-4}		
				2.1978×10^{-4}		
				3.8461×10^{-4}		

En la Figura 23 se observa el equipo utilizado para las microflotación después de un experimento realizado. El flujo de aire utilizado fue de 0.5 LPM esto debido a que se buscaba una estabilidad en las burbujas y que no llegara a un derrame por la parte superior. El concentrado obtenido en la parte inferior de tubo fue colectado, filtrado para su posterior secado y pesado para calcular el porcentaje de Recuperación.



Figura 23 Tubo Hallimond utilizado en el experimento.

Se realizó la determinación de la concentración micelar crítica (CMC) por medio del método de conductividad eléctrica, este método se caracteriza por la adición de tensoactivo en bajas concentraciones a un blanco conocido (agua destilada) y por medio de un conductímetro se midió la conductividad específica de la solución formada, la solución es agitada para homogenizar. El cambio de pendiente denota la CMC para los tensoactivos utilizados, en la Figura 24 se observa el arreglo para la determinación de conductividad.

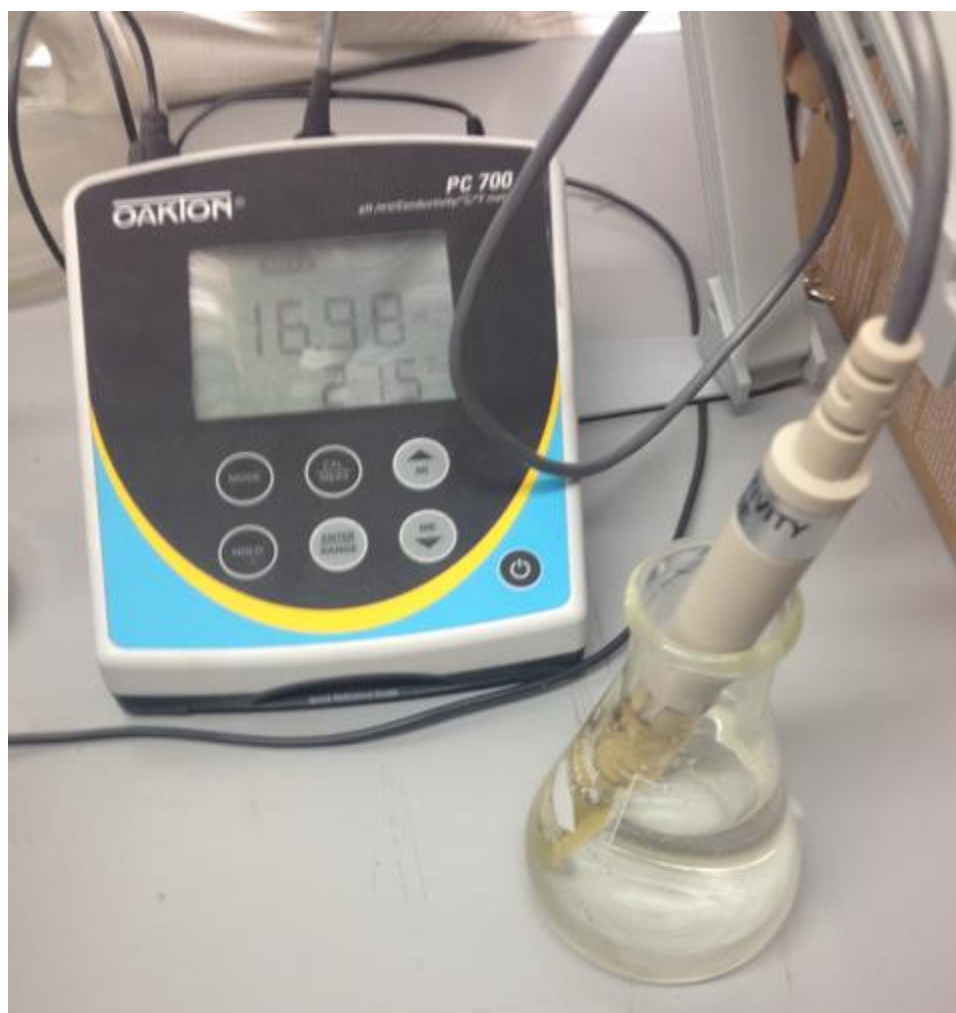


Figura 24 Determinación de CMC por medio de conductividad eléctrica.

Capítulo 4

Resultados



4.1 Análisis por difracción de Rayos X

En el Figura 25 se tiene el difractograma obtenido de la muestra inicial graficando intensidad vs. ángulo 2θ , en donde se observan los picos de intensidad que indican qué compuestos se encuentran en mayor proporción. La muestra con la que se trabajó corresponde a fluorita con alta pureza, por lo cual se cumple con el requisito para realizar las mediciones de movilidad electroforética.

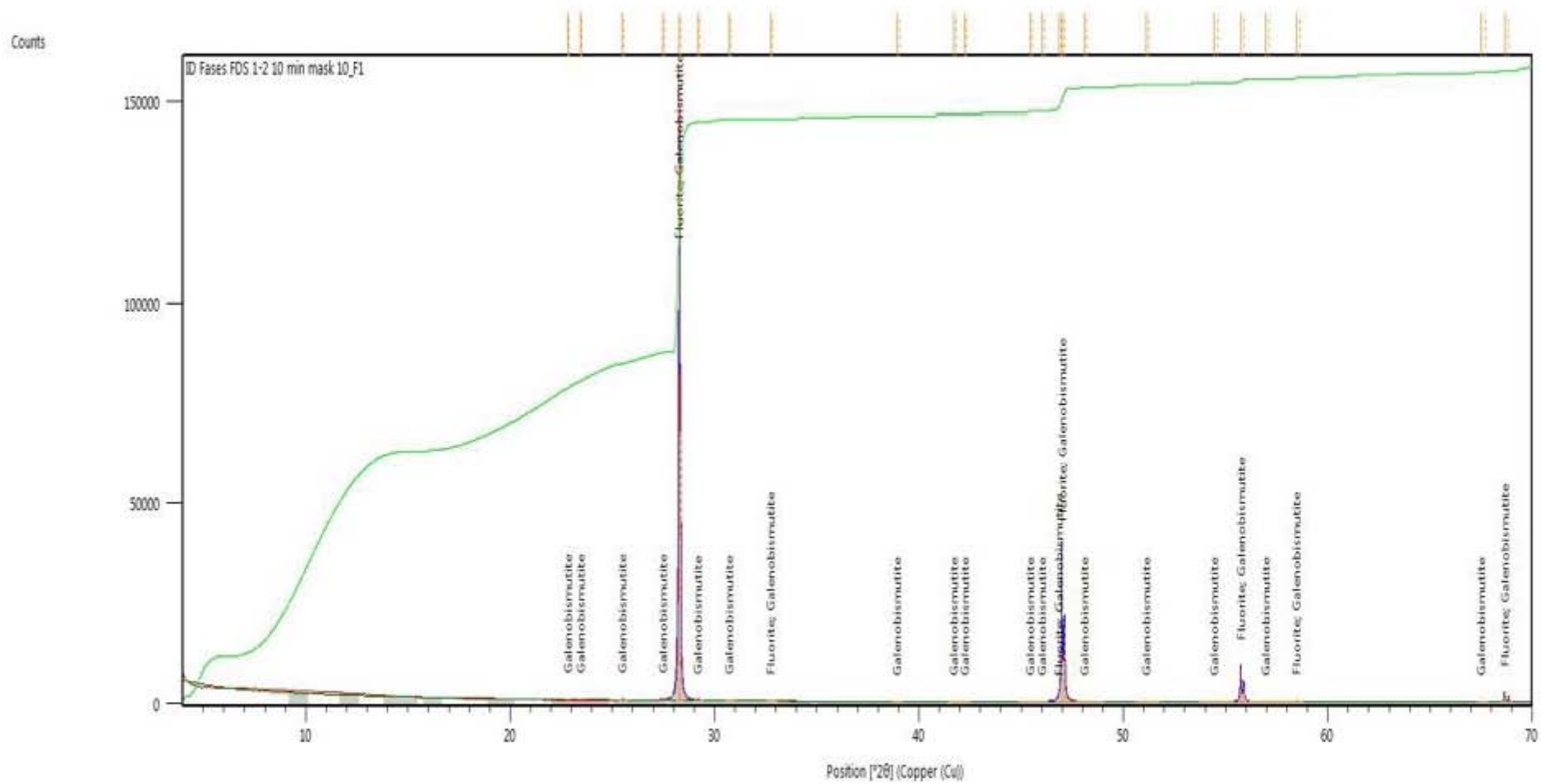


Figura 25 Difractograma obtenido de la muestra inicial, donde se observa la presencia de fluorita.

4.2 Determinaciones de potencial ZETA

Para minerales poco solubles como la fluorita se espera que a determinado valor de pH se disocie, para las determinaciones de potencial ZETA se garantizó que el fluoruro de calcio no se disocie a determinada concentración de ácido ($\text{pH} < 3$) como se observa en el diagrama Figura 26.

El inconveniente de usar grandes concentraciones de CaF_2 es que inhiben la capacidad de observar adecuadamente las partículas en suspensión. La Figura 26 corresponde al sistema en equilibrio de CaF_2 , que muestra el log de la concentración vs. pH.

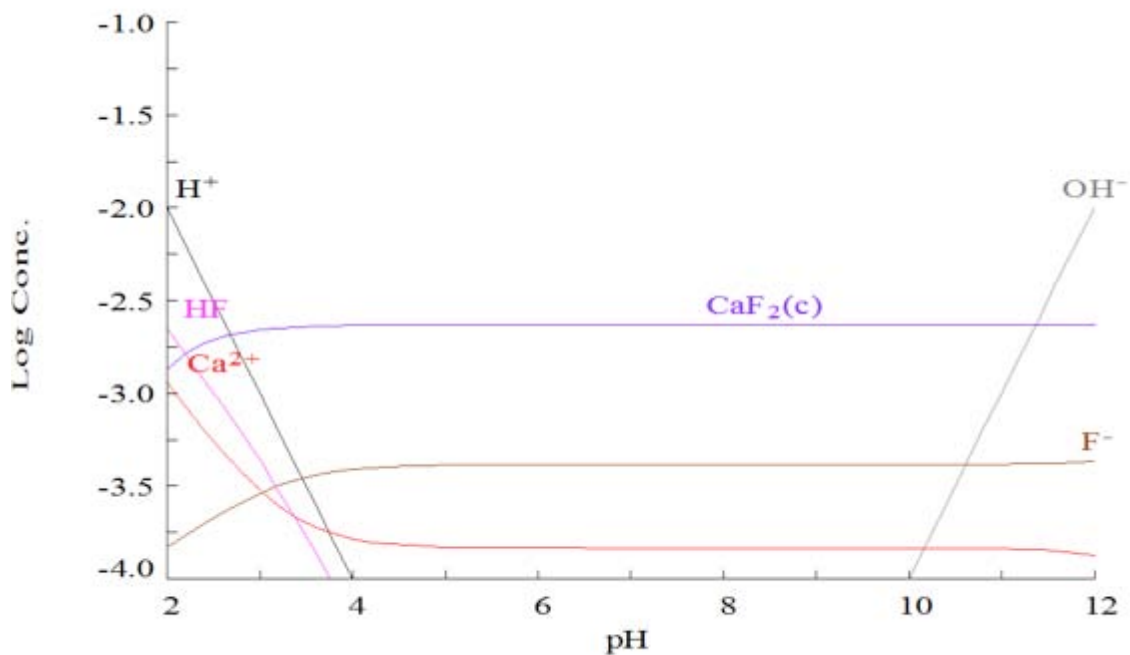


Figura 26 Diagrama de predominancia de fluoruro de calcio.

La determinación de potencial ZETA se realizó solamente para los colectores (ácido oleico y Didecil Dimetil Cloruro de Amonio) debido a que tenían un alto nivel de pureza y se conocía la especie utilizada, en cambio para el AERO 845 no fue conveniente hacer uso de esta técnica porque no se conoce con exactitud cuál es el radical que tendría interacción con la fluorita. El número de partículas contadas fueron entre 10-20 partículas, debido a que si se prolonga el tiempo de experimentación, existirá un aumento de temperatura por el haz de luz que incide sobre la celda de electroforesis y esto pudiera repercutir sobre los resultados, además de que la oxidación del ánodo de molibdeno generar óxidos que afecten la determinación.

En las siguientes gráficas (Figura 27-29) se observan las curvas para cada condición establecida en la Tabla 3 para los colectores propuestos.

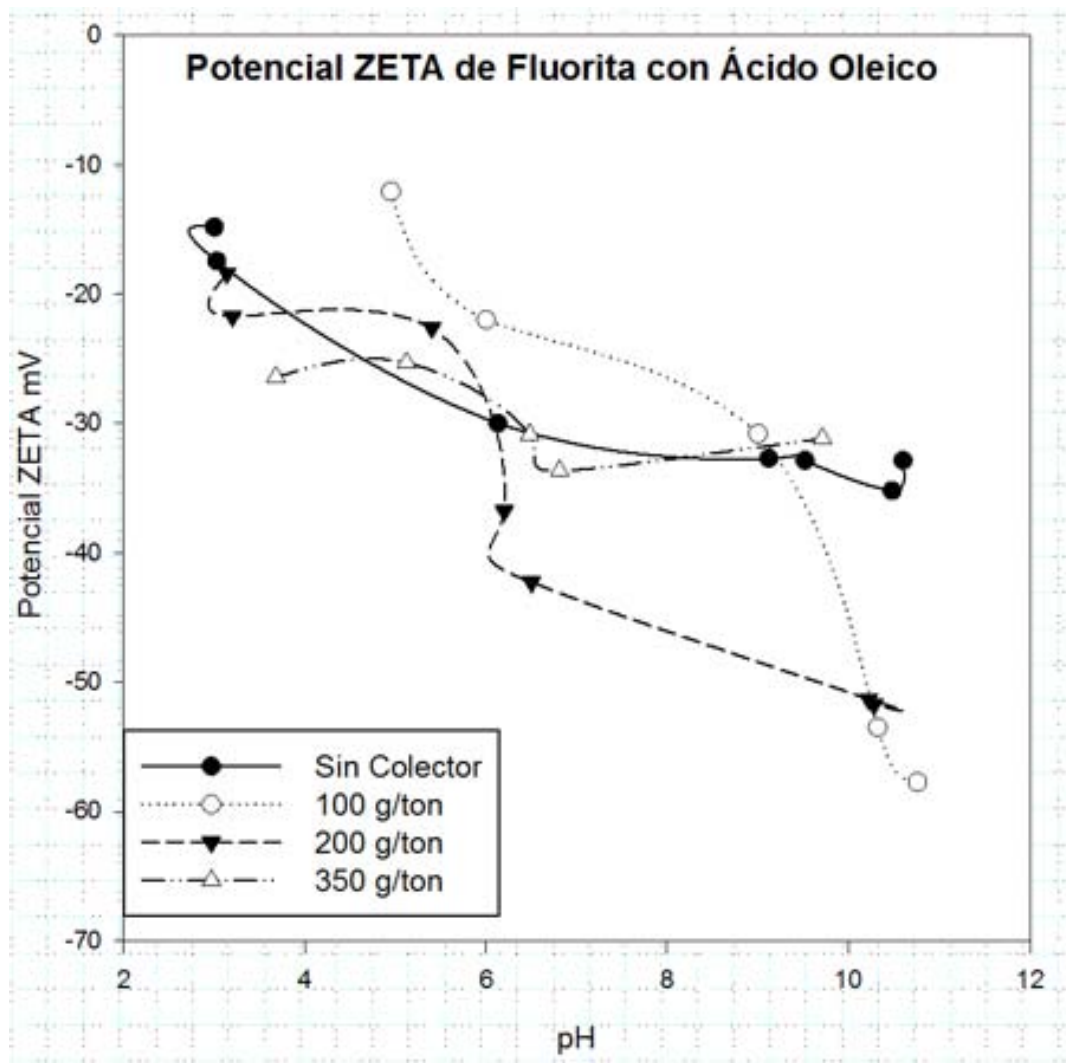


Figura 27 Potencial ZETA de Fluorita en presencia de Ácido Oleico vs pH.

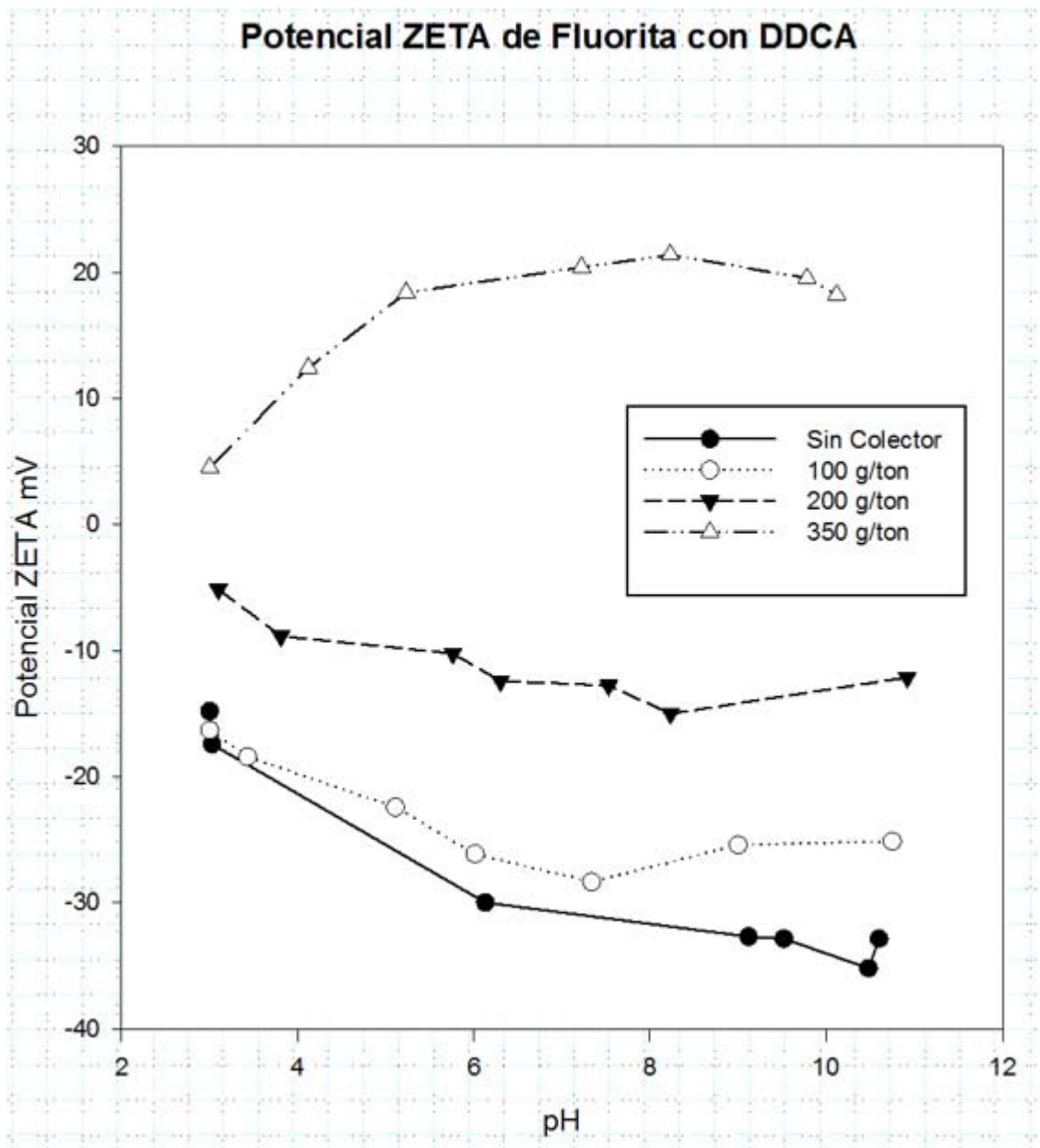


Figura 28 Potencial ZETA de Fluorita en presencia de Dimetil Didecil Cloruro de Amonio (DDCA) vs pH.

4.3 Microflotaciones

Durante los experimentos de microflotaciones, los 3 colectores diferentes (ácido oleico emulsificado, Dimetil Didecil Cloruro de Amonio y AERO 845) fueron utilizados de acuerdo a las condiciones experimentales que se establecieron en la Tabla 4.

Flotación de Fluorita Ácido Oleico

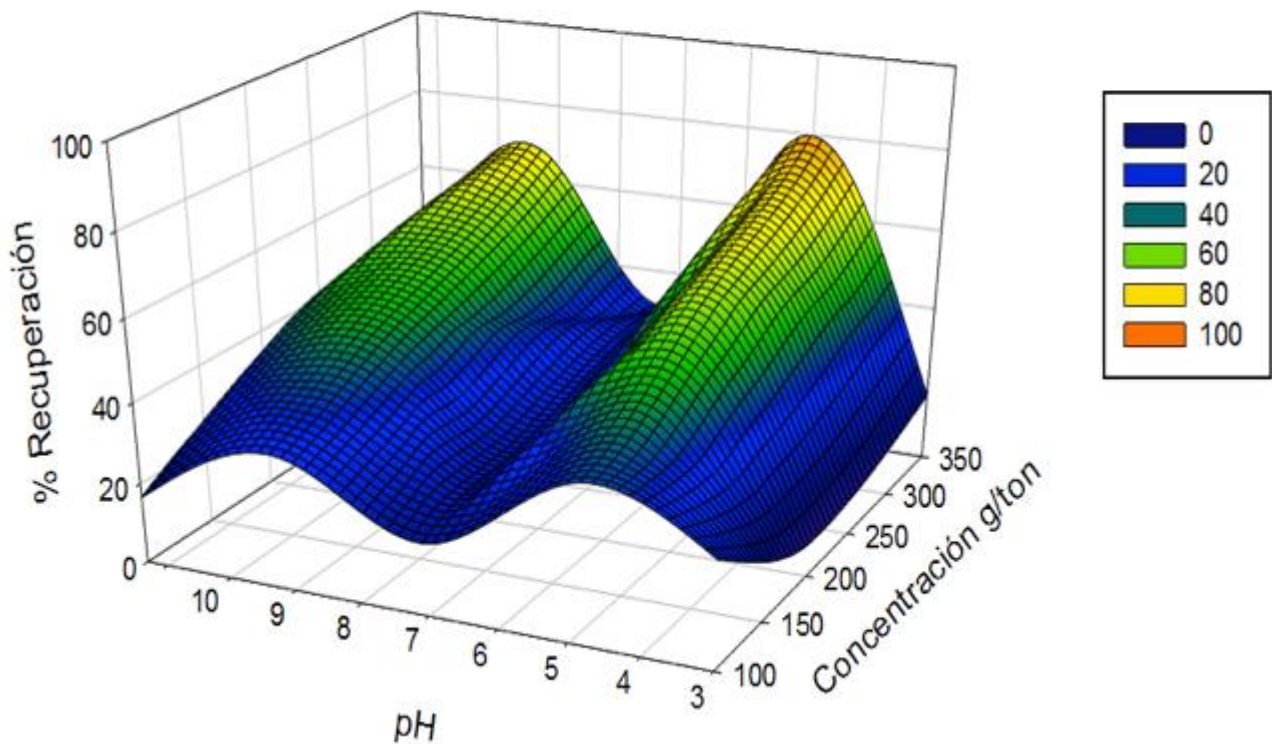


Figura 29 Flotación de CaF_2 , representado como porcentaje de recuperación, en función de la concentración de Ácido Oleico y pH.

Tabla 6 Porcentaje de recuperación por microflotaciones ácido oleico.

Concentración de Ácido Oleico g/t		100	200	350
pH	3	26.82	12.23	30.58
	5	39.24	56.15	79.73
	7	17.93	35.4	36.85
	9	32.24	64.84	71.41
	11	8.07	41.21	40.02

Flotación de Fluorita AERO 845

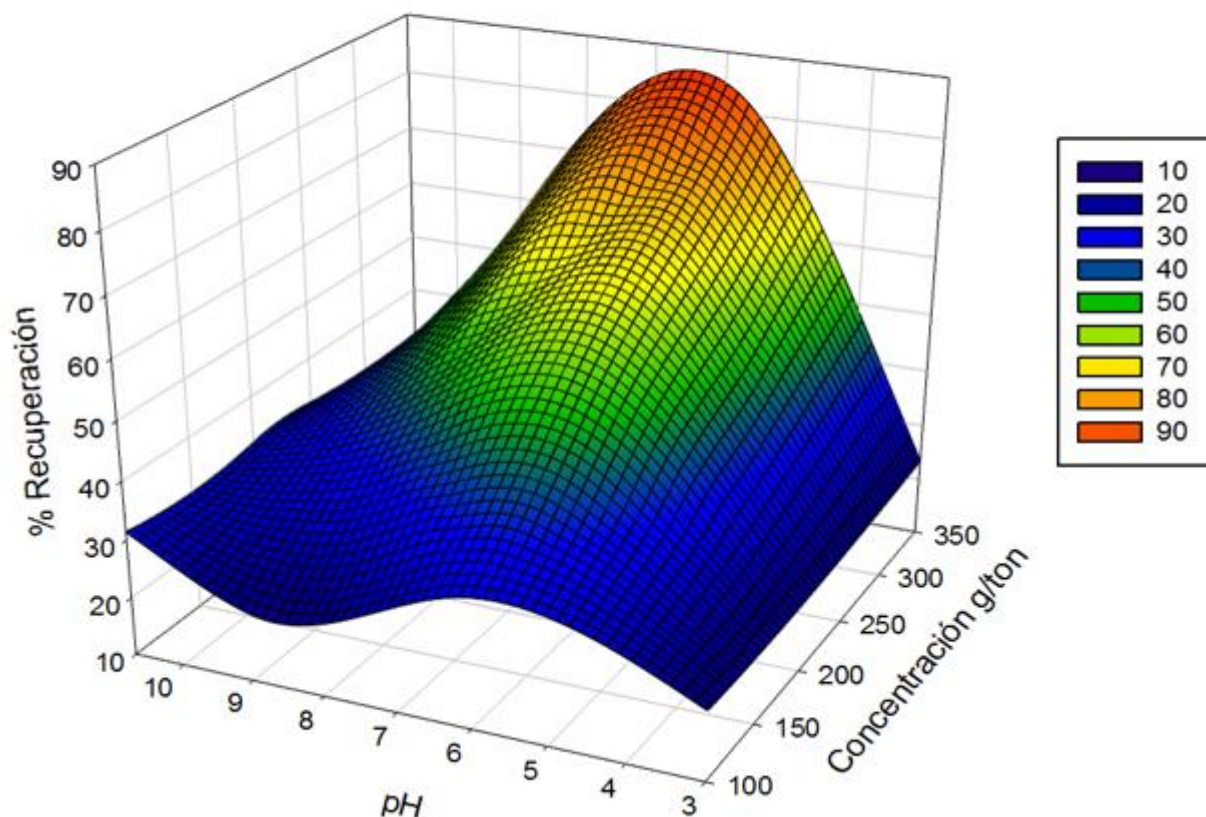


Figura 30 Flotación de CaF₂, representado como porcentaje de recuperación, en función de la concentración de AERO 845 y pH.

Tabla 7 Porcentaje de recuperación por microflotaciones AERO 845.

Concentración de AERO845 g/t		100	200	350
pH	3	21.91	27.02	36.05
	5	35.24	55.59	70.53
	7	34.51	45.37	84.18
	9	21.65	42.69	56.75
	11	28.85	31.78	39.55

Flotación de Fluorita DDCA

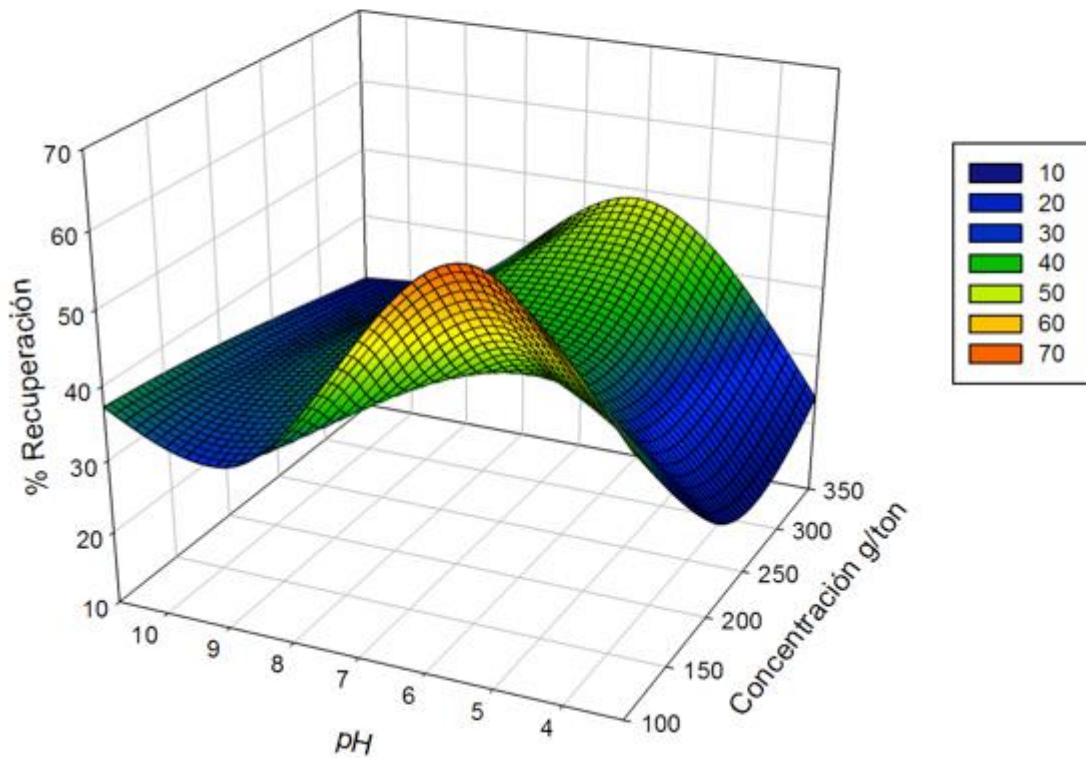


Figura 31 Flotación de CaF_2 , representado como porcentaje de recuperación, en función de la concentración de DDCA y pH.

Tabla 8 Porcentaje de recuperación por microflotaciones DDCA.

Concentración de DDCA g/t		100	200	350
pH	3	47.41	24.59	23.90
	5	58.66	36.12	48.58
	7	64.12	45.37	54.61
	9	35.23	35.56	32.61
	11	37.22	34.15	30.60

Las Figuras 29-31 representan a las gráficas obtenidas mediante las pruebas de tubo Hallimond, en éstas se puede observar la variación de dos variables diferentes (concentración de colector y pH) en una superficie de respuesta que tienen en la flotación. Las tablas 6-8 corresponden al porcentaje de recuperación de fluorita.

4.4 CMC

La determinación de la concentración micelar crítica se realizó con dos colectores (Ácido Oleico y Didecil Dimetil Cloruro de Amonio).

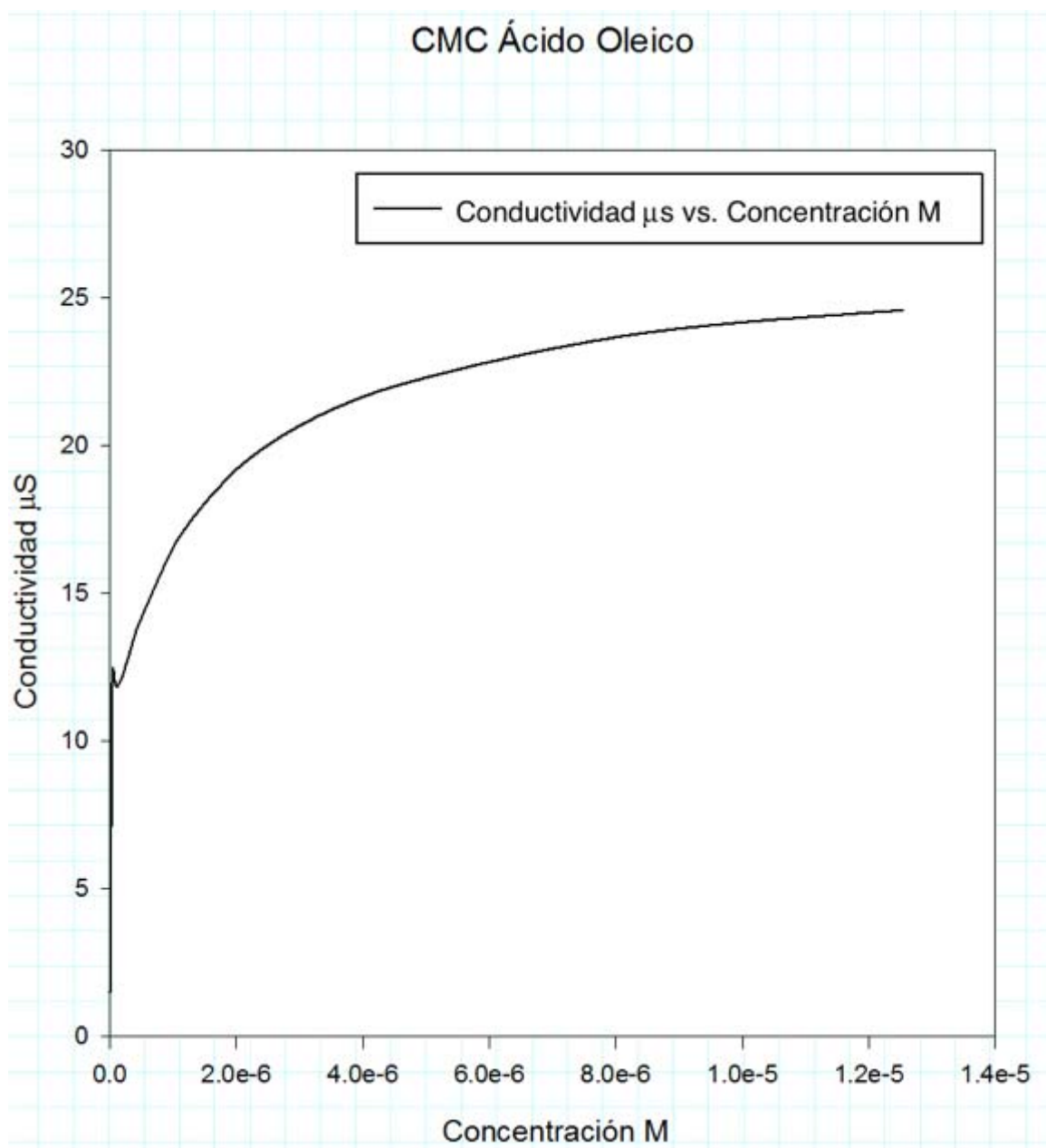


Figura 32 Conductividad específica vs. Concentración molar para la determinación de CMC de ácido oleico.

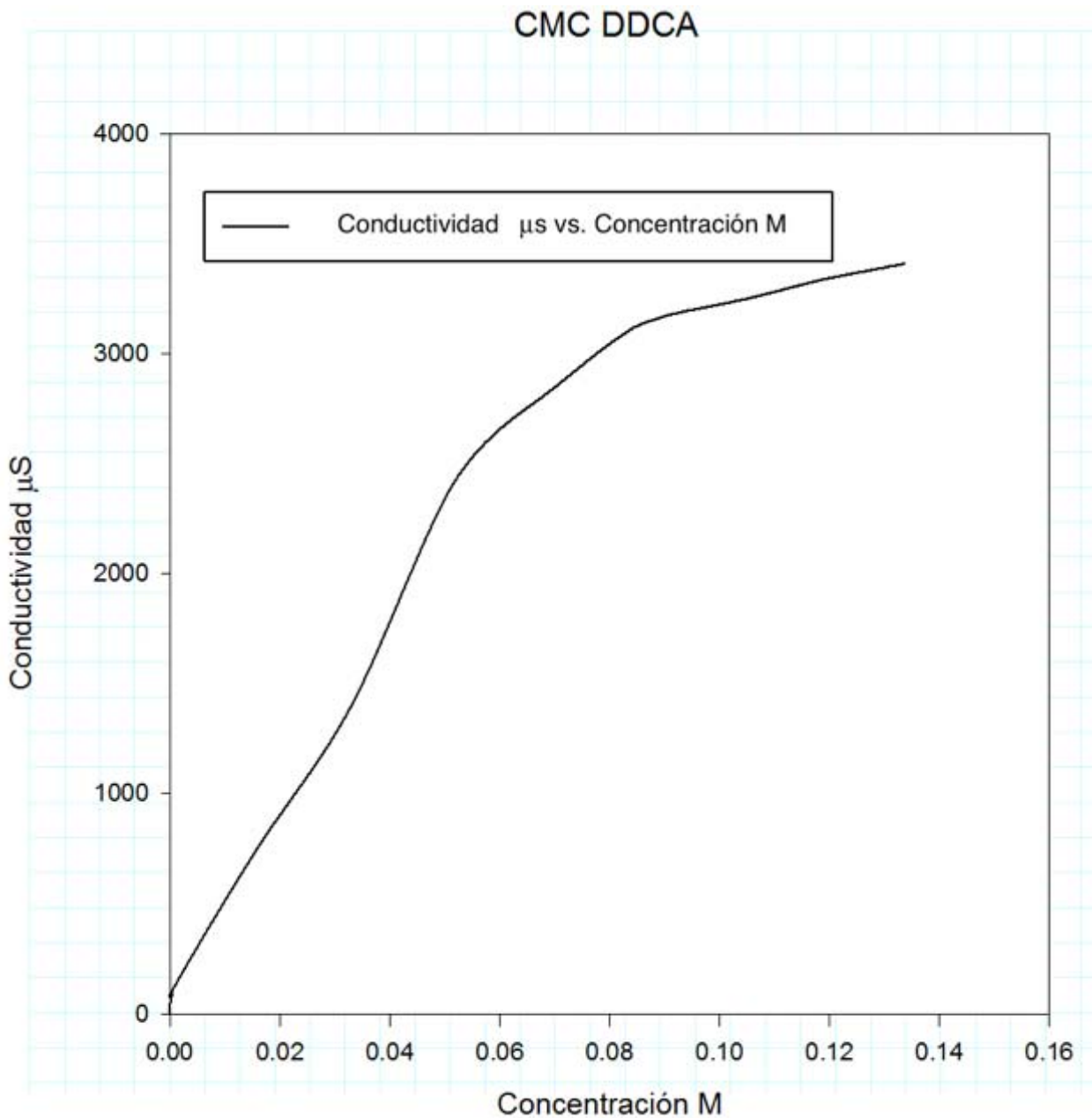


Figura 33 Conductividad específica vs. Concentración molar para determinación de CMC de DDCA.

Las Figuras 32-33 corresponden a la variación de conductividad específica en µS vs la concentración molar a diferente colector.

Capítulo 5 Análisis de Resultados



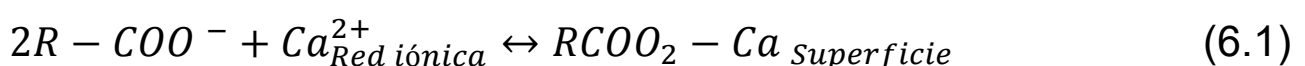
5.1 Diferencias en el potencial ZETA de fluorita debido a la naturaleza del colector.

Las pruebas de potencial ZETA, se llevaron a cabo en el intervalo de pH (3-11) y manteniendo la fuerza iónica de la solución constante con NaCl (1×10^{-3} M), la fuerza iónica de la solución mantiene de forma constante la compresión de la doble capa con lo que no habría un desequilibrio por una mayor concentración de iones H^+ medios ácidos y OH^- para medios alcalinos.

Para las determinaciones de potencial ZETA con los colectores es conveniente analizarlos por separado, debido a que los colectores fueron de naturaleza diferente. En el primer caso se trató de ácido oleico con una pureza del 98% y se trabajó en forma emulsificada, debido a su baja solubilidad en medio acuoso.

En la Figura 24 se observan las curvas de potencial ZETA para el sistema ácido oleico en las que se muestra el efecto que tiene la variación de concentración de ácido oleico vs. pH en 3 de ellas y otra es la referencia sin presencia de colector, es notable que si existe una tendencia de las curvas hacia valores más negativos por encima de pH 6, debido a la mayor presencia de iones OH^- y $R-COO^-$ que interactúa sobre la superficie mineral. Para el caso de 100 y 200 g/t la variación de potencial indica que el sistema se encuentra con mayor estabilidad a pH mayor a 9 y con un valor aproximado de potencial ZETA de -47 mV, este valor indica que existiría una mayor probabilidad de que una burbuja haga contacto y se adhiera a la partícula de mineral, porque las fuerzas de repulsión entre partículas serían mayores que las de atracción. Para el sistema de mayor concentración de ácido oleico se observa que la curva tiene la misma tendencia que la de referencia (sin colector), se puede deber a que la adsorción en este sistema es por quimisorción, lo que indica que la interacción es por formación de un nuevo compuesto en la superficie de fluorita, con lo cual no se garantiza que existan variaciones en el ordenamiento de los iones en la doble capa y por ende en el potencial ZETA.

De acuerdo a la siguiente reacción se puede establecer, la reacción lo que ocurrirá en la superficie de fluorita:



Después de la formación del compuesto en la superficie de fluorita (monocapa), los iones son adsorbidos físicamente, por lo cual la fuerza con la que se adsorban las demás moléculas carecen de una gran energía de adsorción, pero seguirán formando capas poliméricas hasta que deje de existir una atracción.

El DDCA (Didecil Dimetil Cloruro de Amonio) muestra una reacción diferente entre el colector y superficie de fluorita, por el cambio de signo del potencial ZETA, que indica las interacciones de naturaleza física (Fisisorción), en el caso de 200 g/t existe un incremento positivo del potencial ZETA respecto al original, pero indica que el sistema no es estable y habrá poca dispersión y ya que el potencial ZETA se aproxima a 0 se esperaría una aglomeración y precipitación en concentraciones un poco mayores (200g/t). El cambio total de signo se dio en la concentración de 350 g/t, en donde el potencial ZETA es completamente positivo en el intervalo propuesto, con baja dispersión de acuerdo a la Tabla 3. En el intervalo de pH (6-8) y con una concentración de 100 g/t, la dispersión es la más negativa, por lo que flotabilidad sería favorecida por la adsorción de DDCA.

5.2 Flotabilidad de fluorita con variación de colectores y efecto sobre el potencial ZETA

La flotabilidad de fluorita en presencia de colectores aniónicos mostró una respuesta favorable en pH básicos (9) y pH ácido (5), y concentraciones altas 350 g/t. Para el pH básico se puede confirmar en la literatura [7] en donde la condición de trabajo es a un pH 9.5. Por otra parte se observa que existe una condición favorable a pH ligeramente ácido en donde se tiene una buena recuperación de fluorita. Para pH 5 se puede explicar que la concentración de H^+ es baja y la molécula tensoactiva $R-COO^-$ interactúa sobre la superficie mineral formando el compuesto oleato de calcio. Para pH 9 se observó que la recuperación aumentó, se puede deber al incremento negativo en el potencial ZETA y por ende la dispersión se mantiene más estable, como se muestra en la Figura 29. Por otra parte las interacciones entre partículas (hidrófobas o estéricas) llegan a un acoplamiento entre ellas y las cuales a poseer un carácter hidrófobo, promoverán la flotación del mineral.

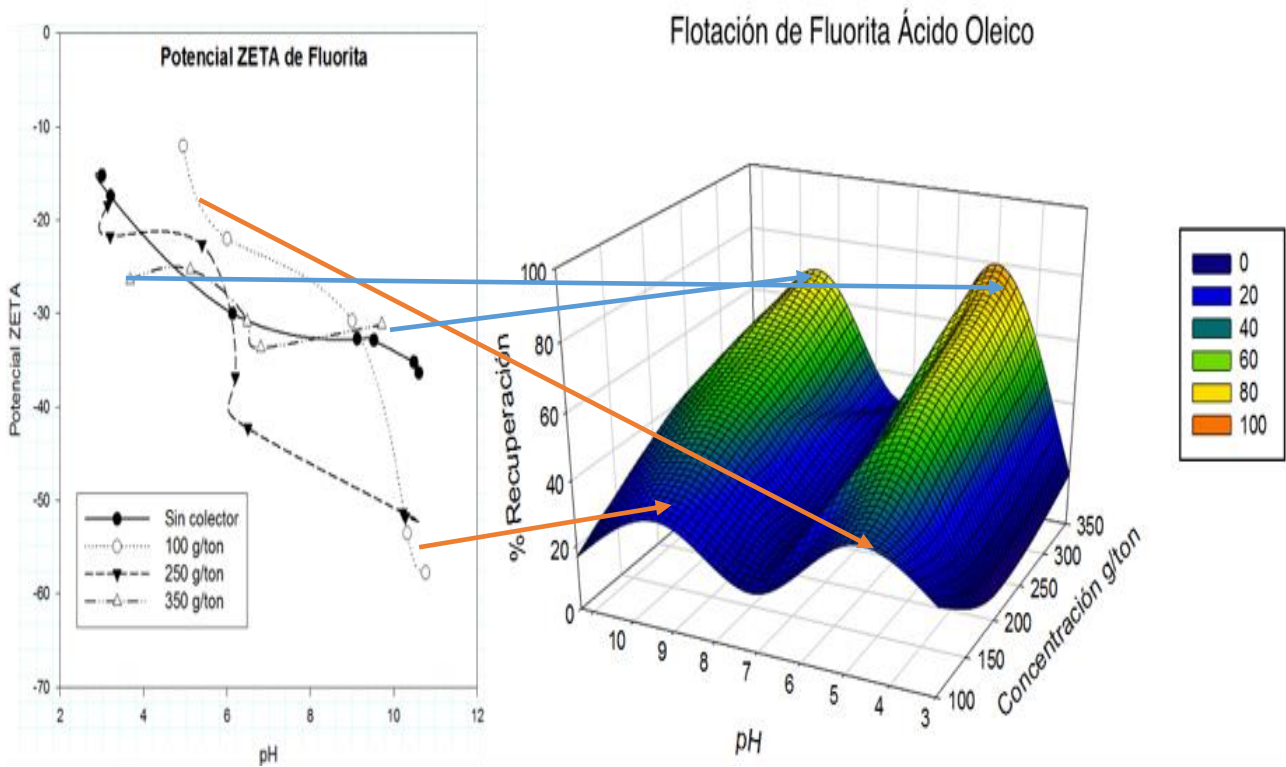


Figura 34 Efecto del potencial ZETA de fluorita sobre su recuperación en presencia de ácido oleico y pH.

En la Figura 34 se observa que a grandes cantidades de colector (350 g/t) mejora la recuperación, con pH (5 y 9) durante los experimentos de microflotaciones se observó el fenómeno de aglomeración de partículas hidrófobas, las cuales se mantuvieron acumuladas en la espuma. En algunos casos industriales la concentración de ácidos grasos asciende hasta los 900 g/t, lo cual es mucho mayor a lo que se utilizó en este trabajo. Más adelante se hablará de la concentración micelar crítica para evaluar el efecto que tiene la micelización.

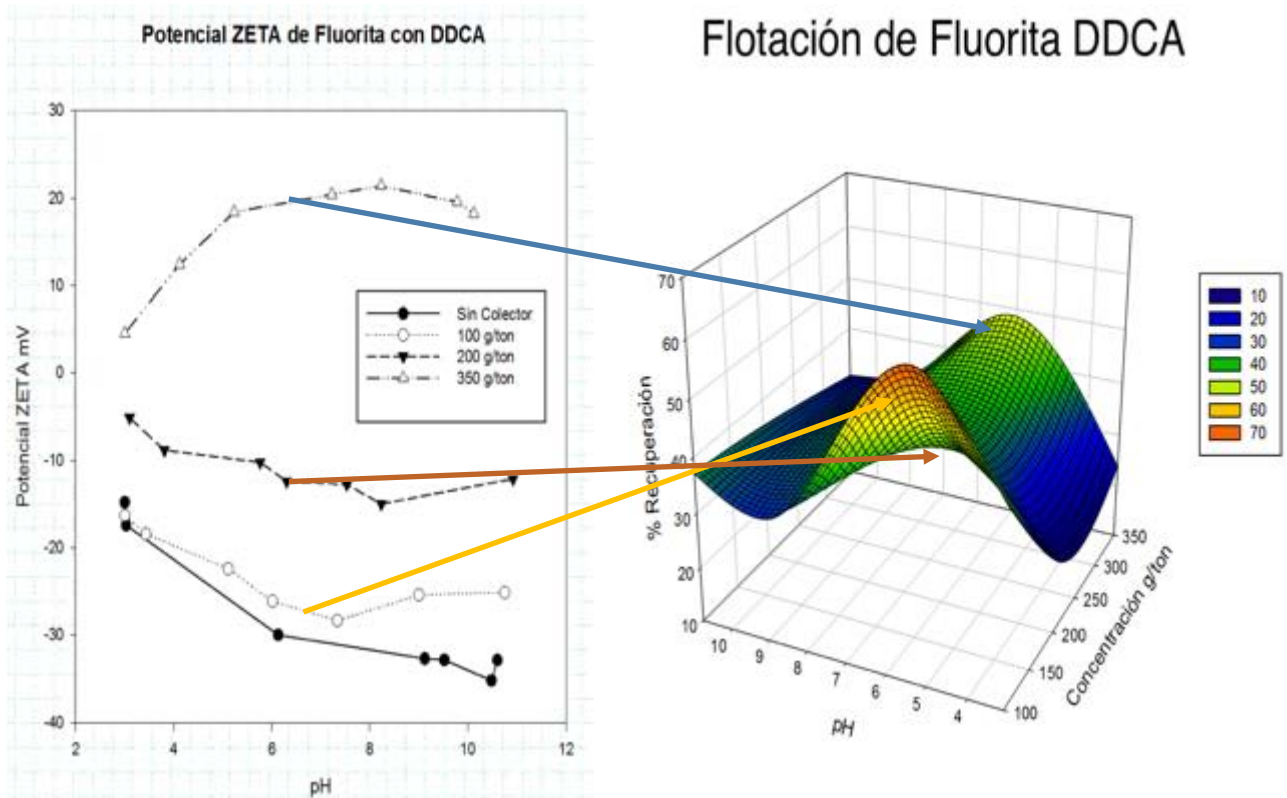


Figura 35 Efecto del potencial ZETA de fluorita sobre la recuperación en presencia de DDCA.

En la Figura 35, se muestra el caso opuesto a los colectores aniónicos se nota un mayor efecto en los cambios de potencial ZETA, debido a la interacción física por diferencia de carga. La flotabilidad de fluorita en concentración de 100 g/t se ve estable en el intervalo de pH 7-6, además se observa que la concentración a 200 g/t se tiene un efecto negativo sobre la flotación, debido al valor de potencial ZETA, (0 a -5 mV) tiende a la precipitación (mayor energía de atracción que de repulsión). En el caso opuesto la concentración de 350 g/t aumenta el porcentaje de flotación debido a que las interacciones de repulsión mejoran y la estabilidad coloidal se mantiene dispersa y estable.

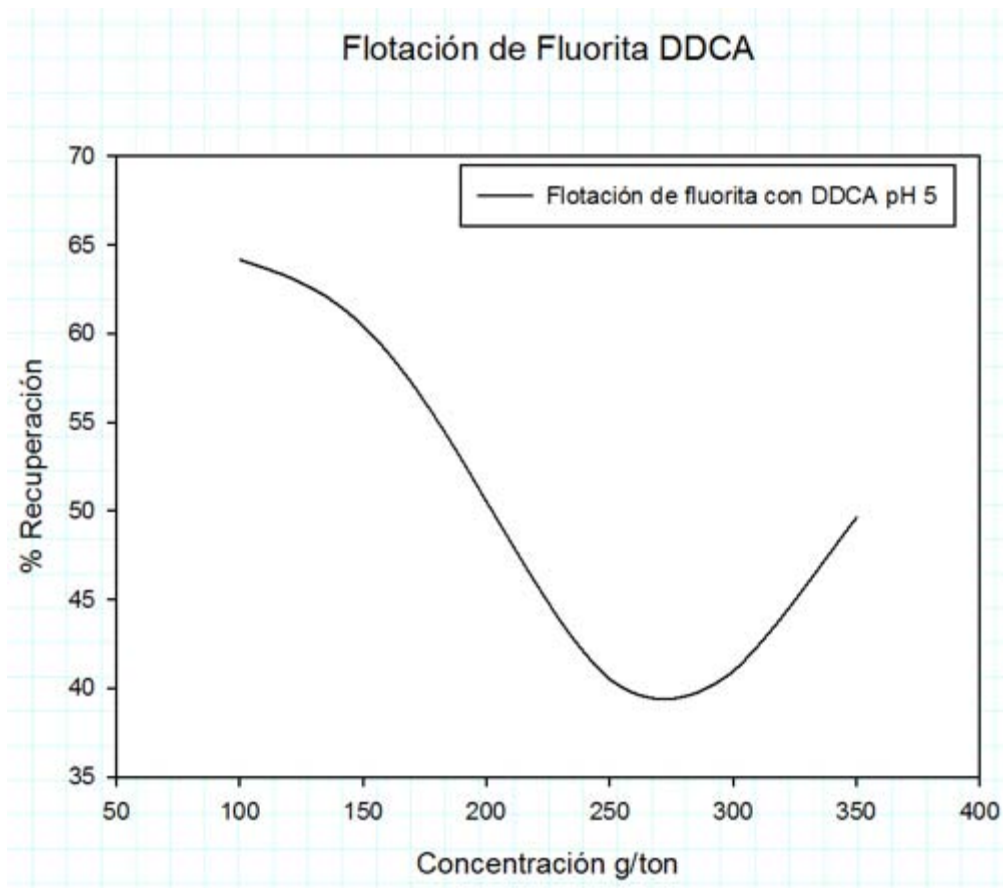


Figura 36 Flotación de fluorita VS concentración de DDCA a pH 5.

La Figura 36 es un acercamiento del corte la Figura 35 a pH 5 en donde se observa que la mejor recuperación (64%) es a 100 g/t de DDCA, el sistema amina cuaternaria-fluorita se caracterizó por: cambio de signo en el potencial ZETA (350g/t), poca dispersión presente a 200 g/t y consecuente decaimiento en la recuperación debido a la atracción de partículas.

Flotación de Fluorita AERO 845

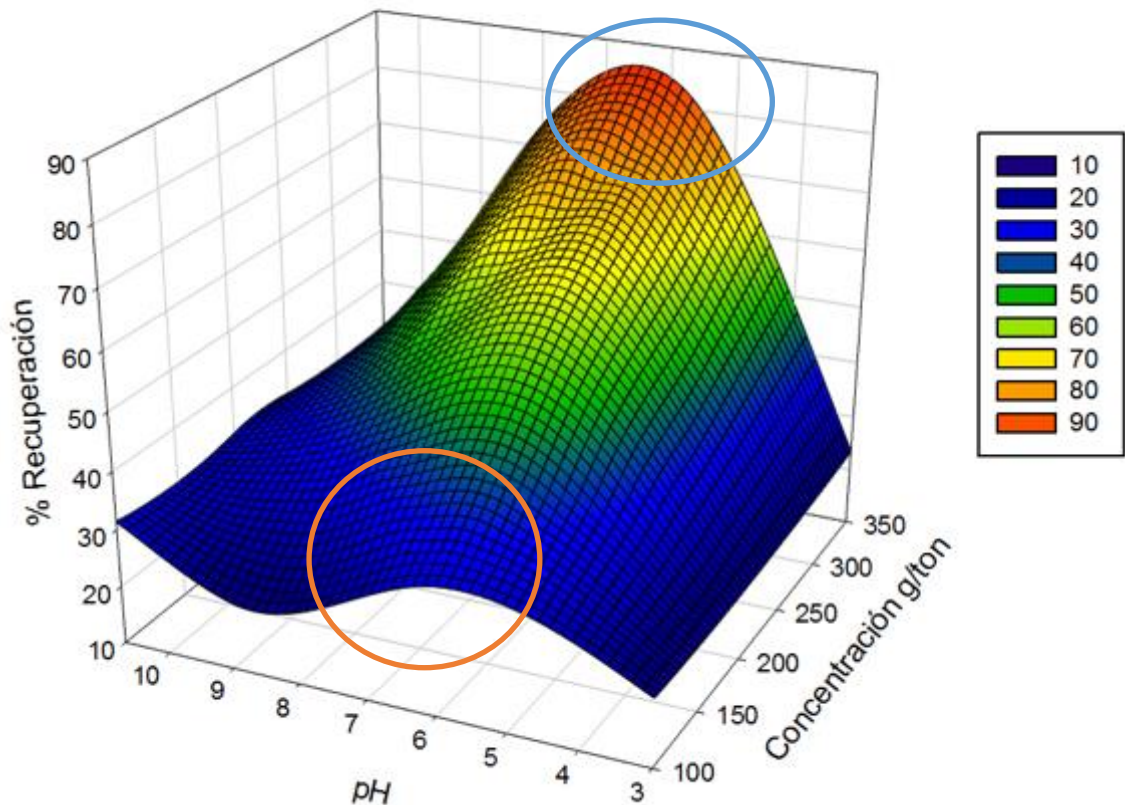


Figura 37 Flotación de fluorita en presencia de AERO 845 marcando puntos clave.

En la Figura 37 se observa el porcentaje de recuperación para el colector comercial de CYTEC, el cual no se le determinó el potencial ZETA, ya que este colector AERO 845, se presenta como mezcla de tensoactivos aniónicos. Por lo cual un estudio como tal no se puede realizar, porque no habría certeza de que tensoactivo actúe sobre la fluorita. Este colector comercial tiene su pH de acción en pH neutro y se favorece la recuperación a mayor concentración de colector.

Comparando los colectores utilizados se observa que los mejores resultados se tienen con el reactivo comercial de CYTEC, mientras que el ácido oleico sigue siendo un buen colector de fluorita, caso contrario al AERO 845 y DDCA que son colectores que presentan buena recuperación (<60%), el AERO 845 logra un porcentaje del 84% de recuperación con 350 g/t, mientras el DDCA logra un 64% a 100g/t de colector, con lo que este último puede ser una opción a los ácidos grasos.

5.3 Efecto de la concentración micelar crítica sobre la flotación de fluorita

La concentración micelar crítica explica el efecto que tiene el ácido oleico sobre la flotación, y porqué a grandes concentraciones se tienen altas recuperaciones. Esto es debido a que las concentraciones de $1 \times 10^{-7} \text{M}$ se empieza a formar micelas las cuales carecen de carácter tensoactivo y en lugar de que las moléculas se orienten hacia una superficie en especial estas tendrán que ser separadas por agitación, para que exista una interacción superficie-molécula tensoactiva. Como se observa en la Figura 38 la concentración micelar crítica para el ácido oleico es a muy bajas concentraciones, debido a que es un ácido débil y no presenta una disociación cuando se encuentra en medio acuoso.

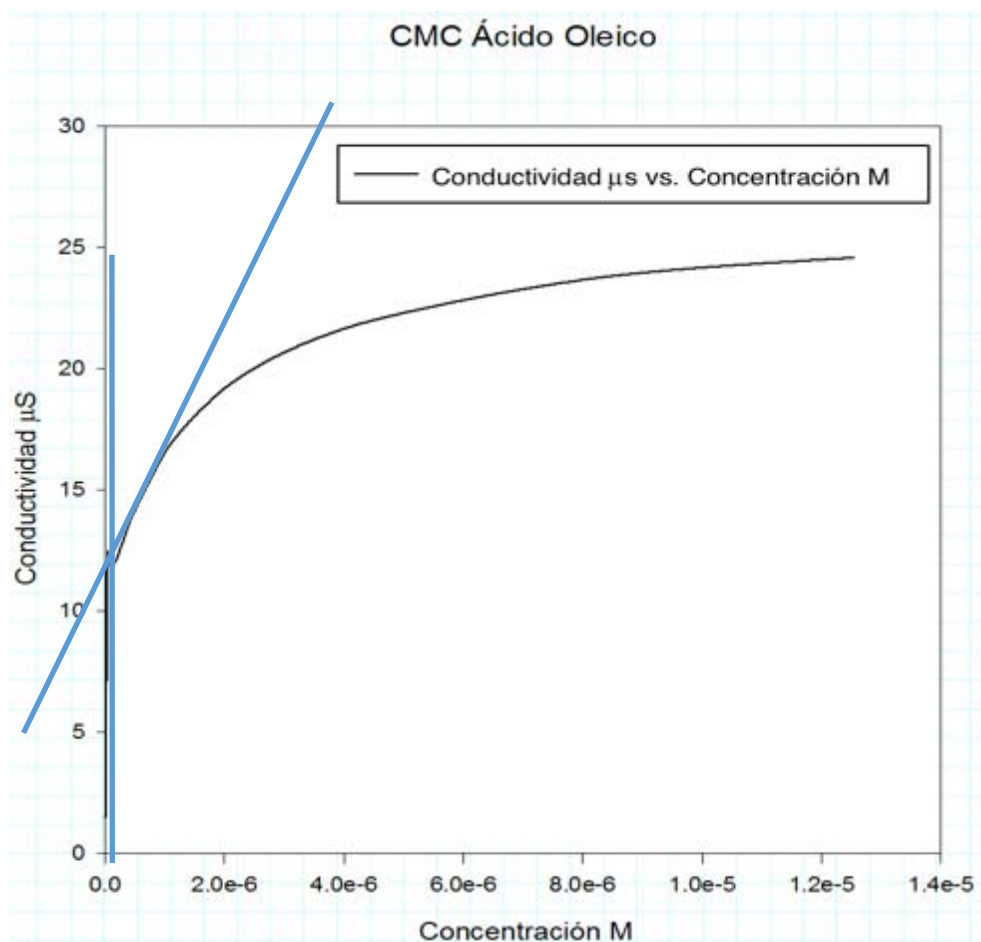


Figura 38 Determinación de CMC para el ácido oleico.

Reduciendo el intervalo en la Figura 38, resulta la Figura 39 para poder visualizar el cambio de pendiente se observa que la concentración micelar crítica está todavía por

debajo de $1 \times 10^{-7} \text{M}$. Conociendo la concentración micelar crítica real se trazaron las líneas de cambio de pendiente, con lo cual se aproxima a una concentración de $0.30 \times 10^{-7} \text{M}$ ($3 \times 10^{-8} \text{M}$) y se entiende el porqué el ácido oleico en fase acuosa no es soluble, porqué forma agregados moleculares (micelas) que no serían benéficos para la flotación. Por tal motivo se debe emulsificar el ácido oleico, y así poder ser usado como colector en el sistema de estudio. El sistema con mayor concentración de ácido oleico presentó las recuperaciones más altas debido a que las interacciones hidrófobas favorecen la aglomeración, además de las interacciones estéricas formaron agregados que son altamente hidrófobos (flotables). De la literatura [7, 17,18 y 21] se sabe que no hay selectividad por parte del ácido oleico hacia una superficie en especial, por lo que su uso perjudica la ley de concentrado. Cabe resaltar que el ácido oleico debe encontrarse emulsificado o en forma de su base conjugada (la cual es más soluble), porque el ácido oleico como tal no es soluble en agua y al agregarse al medio acuoso este se separaría como un aceite.

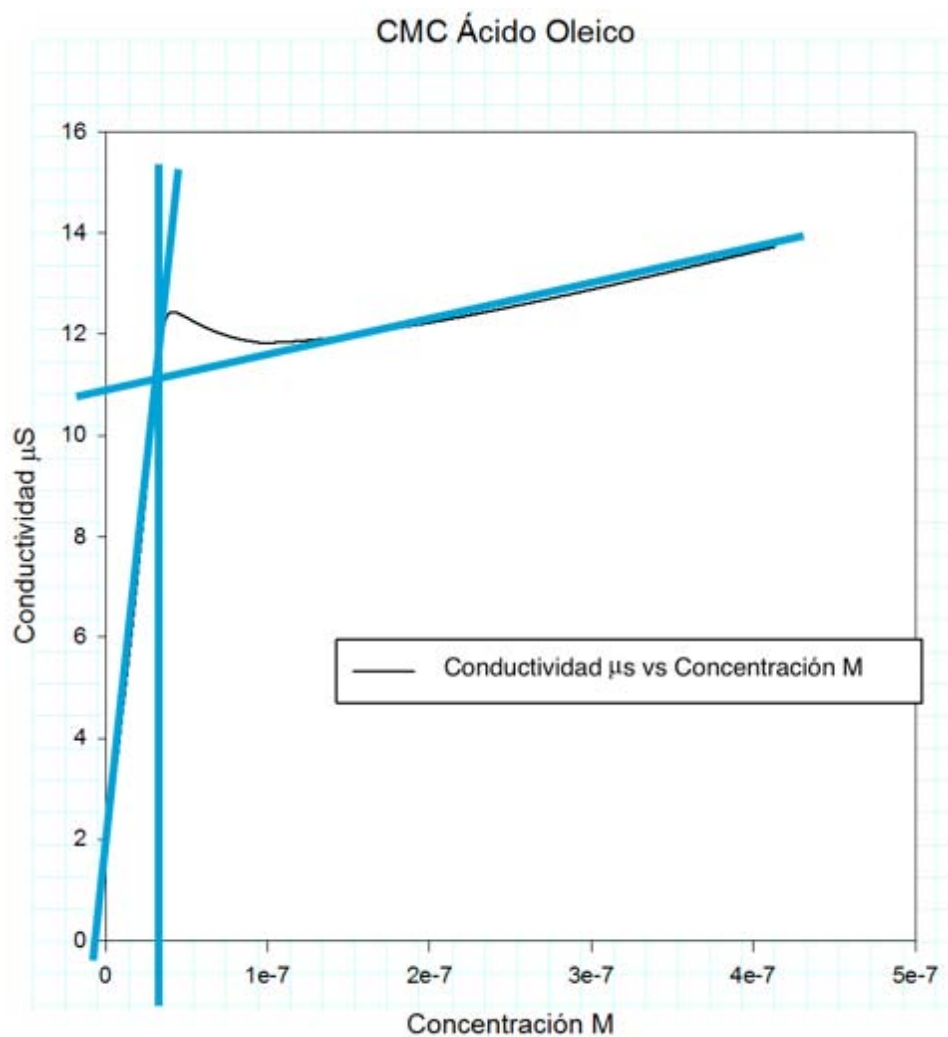


Figura 39 Determinación de CMC para ácido oleico acortando el intervalo.

La Figura 40 se observa la concentración micelar crítica de la amina cuaternaria es mayor a la del ácido oleico y es debido a que es más soluble en agua, su concentración fue aproximadamente de 0.06 M. La concentración en el experimento fue de 2.6×10^{-6} M e indica que no existe un arreglo de micelas que pudieran favorecer o perjudicar la flotación.

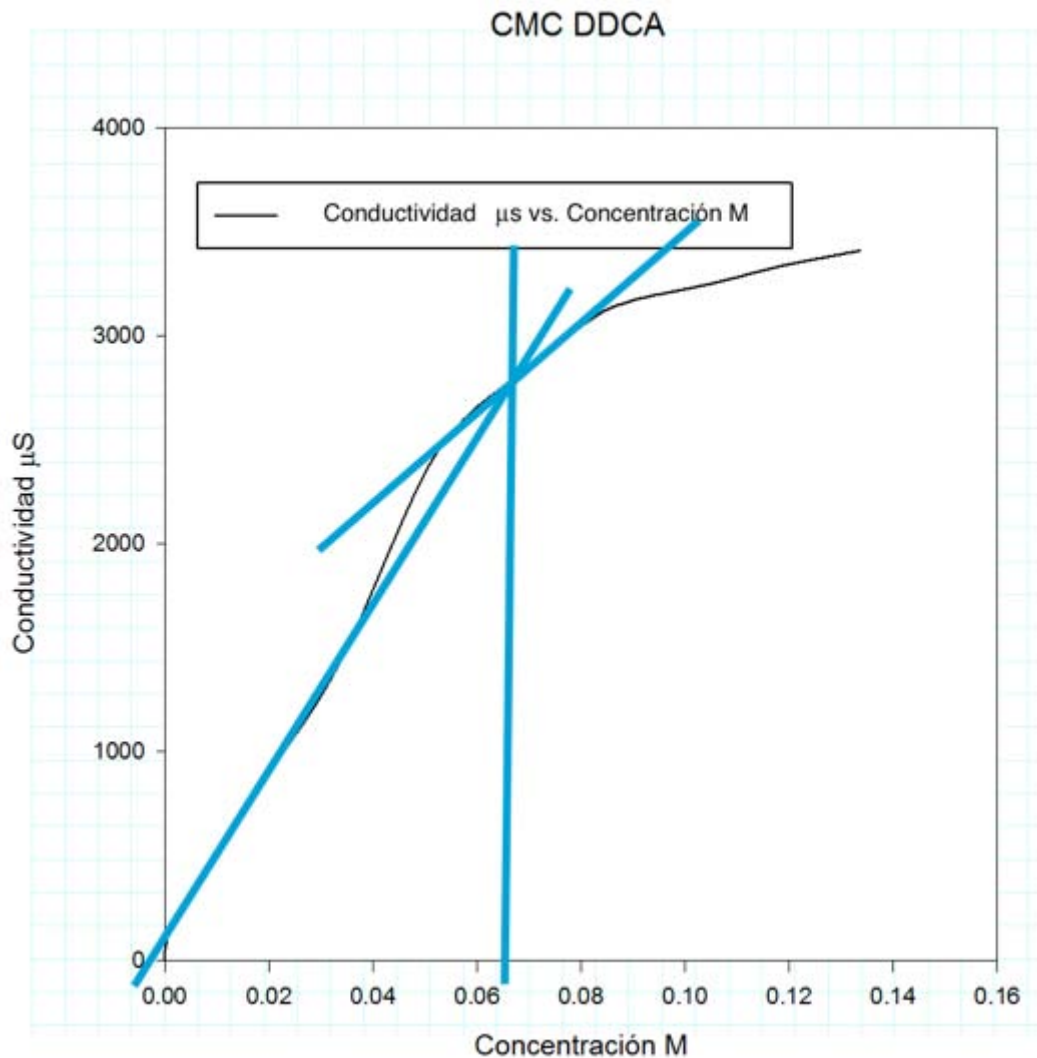


Figura 40 Determinación de CMC para DDCA.

De acuerdo a la teoría extendida de DLVO, la cual es muy utilizada para explicar los procesos de flotación. El sistema ácido oleico-fluorita se caracteriza por las interacciones estéricas de atracción que facilitan el acoplamiento entre partículas y por ende estas partículas tienden a una aglomeración, pero no a una precipitación y es debido a que la orientación de las moléculas aumenta la hidrofobidad superficial, por lo cual las partículas al ser agitadas y con el flujo de aire subirán a la espuma. Por lo cual la interacción

esperada entre las micelas (ácido oleico) y partículas de mineral, no son las causantes de la flotación de fluorita.

En el caso de DDCA se observó que las partículas mostraron una mayor dispersión en el medio acuoso, por lo que en este caso las interacciones repulsivas predominaron, excepto a la concentración de 200 g/t, que fue donde se observó una caída de recuperación como de potencial ZETA.

De acuerdo a costos el ácido oleico cuesta entre 5.60 USD/kg alta pureza, el DDCA (Didecil Dimetil Cloruro de Amonio) el costo por tonelada es de 5.5 USD/kg al 70-60% y para el AERO 845 se tiene un costo de 4.07 USD/kg y 3.81 UDS/Kg en dos presentaciones diferentes (Tambo de 227 y Pipa respectivamente). En el sistema estudiado se establecieron diferentes cantidades de colector para los experimentos realizados por potencial ZETA y microflotaciones por tubo Hallimond, haciendo énfasis en el proceso de flotación se calcularon los costos para ejemplificar los experimentos realizados por microflotaciones, y considerando 1 t de mineral se tienen que utilizar aproximadamente un máximo de 350 g de colector. Por lo que para cada colector tendremos diferentes valores como: el ácido oleico tendrá un costo de \$37.24 MXN, para el DDCA con un costo de \$36.57 MXN y para el reactivo AERO 845 costara \$27.06 MXN y \$25.33 (barril y pipa respectivamente).

Estos valores se calcularon con base al precio del dólar a \$19.00 MXN.

De acuerdo con los resultados, realizar flotaciones con ácido oleico es más caro para ser utilizado en flotación de fluorita y además de dar un pretratamiento para garantizar la homogenización dentro del sistema, para el DDCA se observa que el costo es un poco menor que el ácido oleico, pero su consumo de reactivo lo hace más económico que los demás, el reactivo AERO 845 a simple vista es considerado más económico que los otros 2 tensoactivos, pero su alto consumo de reactivo lo convierte en un problema.

Tabla 9 Comparación del consumo y costo de reactivo utilizado en flotación, con los mejores parámetros obtenidos.

Reactivo	Recuperación	Concentrado kg	pH	Concentración de colector g	Costo \$MXN por 1t	Costo \$MXN por kg de concentrado
Ácido oleico	79%	790	5	350	37.24	0.047
DDCA	64.3%	643	7	100	10.44	0.016
AERO 845	84%	840	7	350	26.00	0.030

En la Tabla 9 se observa la comparación del consumo para procesar 1 tonelada de mineral, además de considerar su recuperación y ejemplificando con el consumo de reactivo utilizado para lograr ese porcentaje de recuperación. En esta tabla se observa que la relación entre costo de reactivo y cantidad de reactivo es menor para el DDCA y la más cara es para el ácido oleico, se aprecia que el AERO 845 es mejor para recuperar fluorita pero su alto consumo es un factor determinante.

Conclusiones y Comentarios



Conclusiones

- Los colectores de cadena larga como el ácido oleico (C18) favorecen la hidrofobidad de partículas de fluorita, debido a sus interacciones hidrófobas y estéricas.
- El mayor porcentaje de recuperación obtenido fue con el AERO 845 (84%) e intervalo de acción neutro.
- La adsorción presentada entre ácido graso-mineral presenta mayor grado de flotabilidad que el sistema amina-mineral.
- La concentración de iones H^+ controlan de manera importante el intervalo de acción de los colectores utilizados.
- El tipo de colector genera cambios en el mecanismo de adsorción y en las interacciones entre partículas.
- Las bajas recuperaciones no siempre corresponden a un potencial ZETA cercano a 0, si no a las interacciones del colector-mineral con el medio (otras partículas y iones presentes).
- El efecto de micelización se presenta en ácido oleico y por lo cual su baja selectividad sobre minerales específicos.
- De acuerdo a costos el AERO 845 es el más barato, pero su alto consumo de reactivo eleva los mismos.
- El tensoactivo más económico y de menor consumo fue el DDCA con \$36.57 MXN y obteniendo recuperaciones mayores a 60%.

Comentarios

- Para continuar con esta investigación, se recomienda evaluar la tensión superficial para conocer el grado de mojabilidad que tiene cada colector y encontrar la tensión superficial crítica para cada uno.
- Es conveniente realizar la flotación con DDCA en sistemas donde haya presencia de otros minerales asociados a la fluorita, para observar si existe una selectividad a la superficie de fluorita.
- Realizar experimentos con el colector DDCA a concentraciones menores a 100g/t ya que la tendencia puede mejorar recuperación.

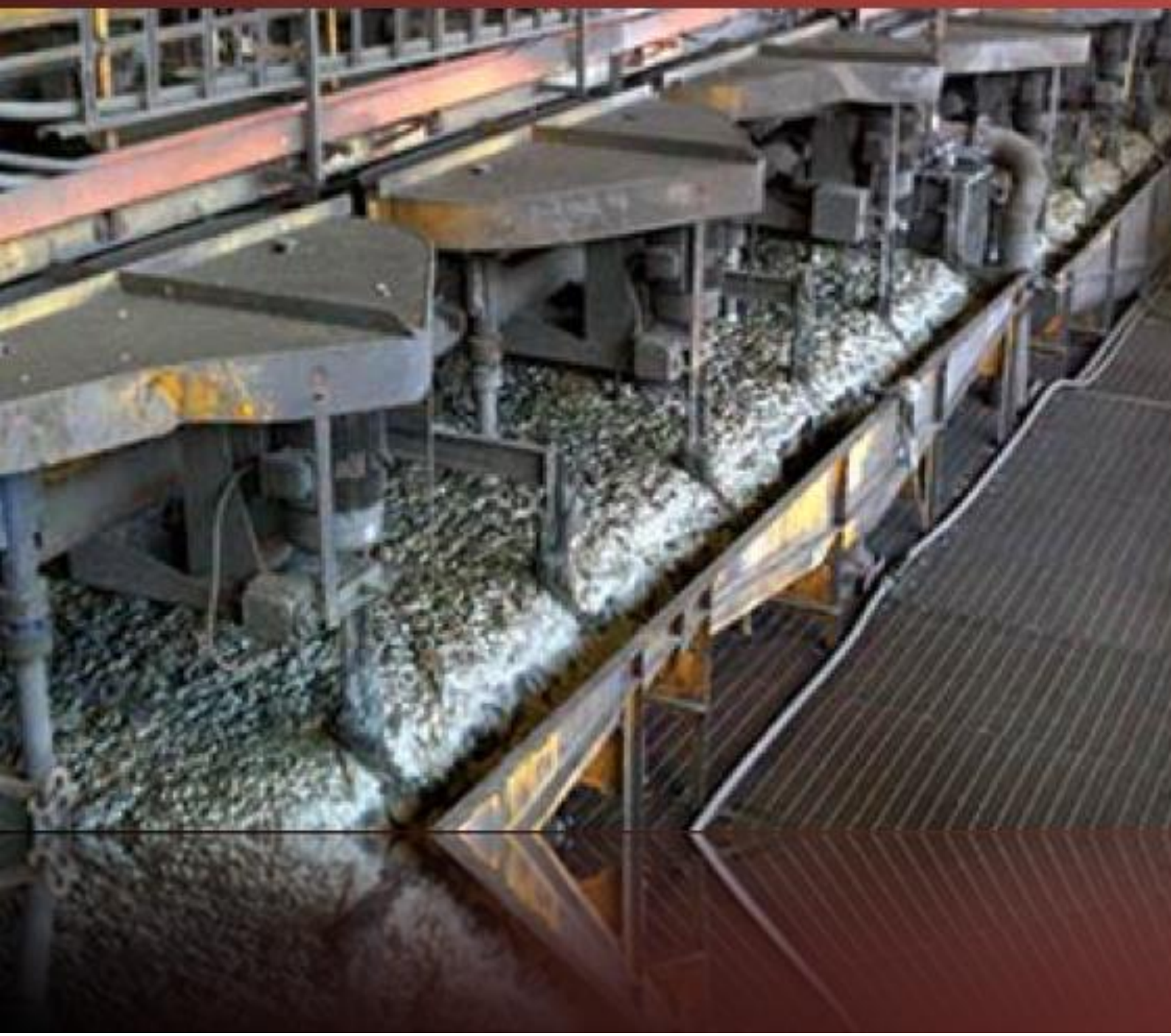
Bibliografía

- [1] Hurlbut, D.,(1959), Manual de mineralogía. Segunda edición, Madrid España, Reverté, pp. 330-331.
- [2] Schumann, W.,(1988), Rocas y Minerales. Tercera edición, Barcelona España, OMEGA, pp. 32.
- [3] Mottana, A., Crespi, R., Libori, G., (1977), Minerales y Rocas, Tercera edición, Barcelona España, Grijalbo, pp. 49.
- [4] <http://webmineral.com/data/Fluorite.shtml#.Vf4oK3hPKK0> Revisar anotación
- [5] Autores varios, (2014), Perfil de mercado de la fluorita. Dirección General de Desarrollo Minero. Coordinación General de Minería. Secretaría de Economía. Diciembre, pp. 3-5,
- [6] http://prot.ucting.udg.mx/materias/tecnologia/cristalinas_tipicas.htm Revisar anotación
- [7] Moreno, G. Eduardo, (2009), Estudio de la flotación de fluorita utilizando silicato de sodio como depresor. UASLP.
- [8] Fuerstenau M.C., Miller J.D. *Chemistry of Flotation*,pp. 173-174.
- [9] Ramachandra R.S, *Surface Chemistry of Froth Flotation. Volume 1: Fundamentals. Second Edition*
- [10] Fuerstenau M.C, Kenneth N.H., (2009), Principles of Mineral Processing, pp. 245-289.
- [11] Duncan J. S., *Introduction To Colloid And Surface Chemistry. Liverpool College of Technology. Segunda Edición.*
- [12] Somasundaran, P. Fuerstanau, D.W. (1996). J. Phys. Chez. No.70 pp. 90.
- [13] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf (17/02/16).
- [14] http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/PotencialZETA_1246.pdf (20/12/15).
- [15] Ney P., (1973), ZETA-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen, Springer, pp. 115.
- [16] Rosen, M. J., Kunjappu, J.T., (2012), Surfactants and Interfacial Phenomena, Fourth Edition, Wiley, pp. 1-40
- [17] Bulatovic, S.,(2010), Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Volume 3, First Edition, Elsevier Science, pp 59-67.
- [18] Bulatovic, S.,(2007), Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Volume 2, First Edition, Elsevier Science, pp 143- 147.
- [19] CYTEC (2002), Mining Chemical Handbook, pp. 176.
- [20] Hunter, R. J. (1988), ZETA Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Third Edition.

- [21] Bruque, J.M., González-Caballero, F., (1981), Flotation of Fluorite with N-Alkylammonium Chlorides. International Journal of Mineral Processing 9, Elsevier, Amsterdam.
- [22] Perera-Carpio, R., González-Caballero, F., (1987). On the Interactions at Interfaces in Fluorite Flotation. International Journal of Mineral Processing 23, Elsevier, Amsterdam.
- [23] Grant, F. D., (1966). Investigation of Hallimond-Tube Flotation of Low Grade Phosphate Materials.
- [24] Drzymala, J., (1998), Characterization of materials by Hallimond tube flotation, Part 3. Maximum size of floating and interacting particles, Technical University of Wrocław, Wybrzeze Wyspianskieg.
- [25] Drzymala, J., (1994), Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: maximum size of entrained particles, Technical University of Wrocław, Wybrzeze Wyspianskieg
- [26] Dobias, B., (1981), Modified Hallimond tube for the study of the flotability and flotation kinetics of minerals. Institute of Physical and Macromolecular Chemistry, University of Regensburg.
- [27] Arnold, R., Brownbill, B.B., (1978), HALLIMOND TUBE FLOTATION OF SCHEELITE AND CALCITE WITH AMINES, International Journal of Mineral Processing 5, Elsevier, Amsterdam.
- [28]<http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/temas/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/sitioscontaminados/GTZ/E-Clasificacion%20de%20Tensoactivos.pdf> (1/03/2016)
- [29]<http://depa.fquim.unam.mx/fina/presenta/tensoactivos.pdf> (1/03/2016)
- [30]<http://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php> (1/03/2016)
- [31] <https://es.scribd.com/doc/86917380/8/Fisorcion-y-quimisorcion> (8/03/2016)
- [32] http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Sólidas_A.pdf (8/03/2016)
- [33] Dudenkov, S.V., Shubov, L.Y., Glazunov, L.A.. (1980), Fundamentos de la Teoría y la Practica de Empleo de Reactivos de Flotación. URSS.
- [34] http://campus.usal.es/~licesio/Sistemas_Coloidales/SC_01.pdf (8/10/2016).
- [35] Hunter, J. R., (2004), Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, Sidney.
- [36] Myers, D., (1999), Surface, Interfaces and Colloids: Principles and applications, Wiley-VCH, Second Edition, New York.
- [37] Shaw, J, D, Introduction to Colloid & Surface Chemistry, (1992), ElSevier Science, Great Britain.

- [38] Goodwin, J.,W.(2004), Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers-An Introductions, John Wiley & Son, Ltd, Portland, Oregon, USA.
- [39] Holmberg, K., (et al.), (2002), Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry Volume 1, John Wiley & Son, Ltd, Portland, Oregon, USA.
- [40] Kissa E.,(1982) Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement, Marcel Dekker Inc, Surfactant Science Series Vol. 84. New York, 173
- [41]<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/fluorspar/mcs-2016-fluor.pdf> (28/05/16)
- [42] Fuerstenau D.W. (2005), Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals, Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, United States.
- [43] Rao, S.R.,(2004), Surface Chemistry of Froth Flotation Volume 1: Fundamentals, 2nd ed, Springer, NY.
- [44] Rao, S.R.,(2004), Surface Chemistry of Froth Flotation Volume 2: Reagents and Mechanisms, 2nd ed, Springer, NY.
- [45] Xiao-rong, L., (2004), Application of extended DLVO theory in emulsion stability research, Department of Materials, Shangai Institute of Technology, China.
- [46] <https://www.911metallurgist.com/blog/froth-flotation-process> (26-Junio-16).
- [47] http://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_contact_angle/ (26-Junio-16).
- [48] http://www.wikiwand.com/es/Tensioactivo_anfótero (26-Junio-16).
- [49] <http://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-10.php> (26-Junio-16).

Anexos



Anexo A

Cálculo para preparación de soluciones

Se tomó como ejemplo el cálculo de concentración del colector:

Ácido Oleico líquido.

Peso Molecular: 282.5 g/mol.

Concentraciones: 100, 200, 350 g/t.

Pureza: 98.0 %

Densidad: 0.89 g/ mL

Tomando un volumen inicial de 1 mL de ácido oleico y llevándolo a un matraz aforado de 100 mL Cálculo para obtener la concentración inicial de partida (C_0).

$$\begin{aligned} 1 \text{ mL disol} \left(\frac{0.89 \text{ g disol}}{1 \text{ mL disol}} \right) \left(\frac{98.00 \text{ g Ac. Oleico}}{100 \text{ g disol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ac. Oleico}}{282.5 \text{ g Ac. Oleico}} \right) \\ = 3.09 \times 10^{-3} \text{ mol Ac. Oleico} \\ C_0 = 0.0309 \text{ M Ac. Oleico} \end{aligned}$$

Cálculo de concentración necesaria para las pruebas para de potencial ZETA (100g colector --1 T mineral).

Relación de experimentación Potencial ZETA: 10 mg (mineral) – 1 µg (tensoactivo)

10 mg de mineral por 50 mL de solución por prueba. (Transfiriendo 15-20 mL en celda de electroforesis).

$$1 \mu\text{g} \left(\frac{1 \times 10^{-6} \text{ g}}{1 \mu\text{g}} \right) = 1 \times 10^{-6} \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol Ac. Oleico}}{282.5 \text{ g Ac. Oleico}} \right) = 3.54 \times 10^{-9} \text{ mol Ac. Oleico}$$

$3.54 \times 10^{-9} \text{ mol Ac. Oleico}$; llevandolo a 50 mL se tiene una concentración necesaria:

$$C_n = 7.08 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Se tomó un volumen de 1 mL para diluir en 100 mL por 2 veces.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{(0.0309 \text{ M})(1 \times 10^{-3} \text{ L})}{(0.1 \text{ L})} = 3.09 \times 10^{-4} \text{ M} = C'$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{(3.09 \times 10^{-4} \text{ M})(1 \times 10^{-3} \text{ L})}{(0.1 \text{ L})} = 3.09 \times 10^{-6} \text{ M} = C''$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{(7.08 \times 10^{-8} \text{ M})(0.05 \text{ L})}{(3.09 \times 10^{-6} \text{ M})} = 1.14 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.1 \text{ mL de } C''$$

Este cálculo se repitió para los demás tensoactivos y concentraciones utilizadas para potencial ZETA.

Cálculo de concentración necesaria para pruebas de tubo Hallimond (100 g colector – 1 T mineral).

Relación de experimentación Potencial ZETA: 1 g (mineral) – 0.1 mg (tensoactivo) para una volumen de 100 mL en el Tubo Hallimond.

$$1 \text{ mg} \left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ g}}{1 \text{ mg}} \right) = 1 \times 10^{-3} \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol Ac. Oleico}}{282.5 \text{ g Ac. Oleico}} \right) = 3.54 \times 10^{-6} \text{ mol Ac. Oleico}$$

$3.54 \times 10^{-6} \text{ mol Ac. Oleico}$; llevandolo a 100 mL se tiene una concentración necesaria:

$$C_n = 3.54 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Se tomó un volumen de 1 mL para diluir en 100 mL una vez.

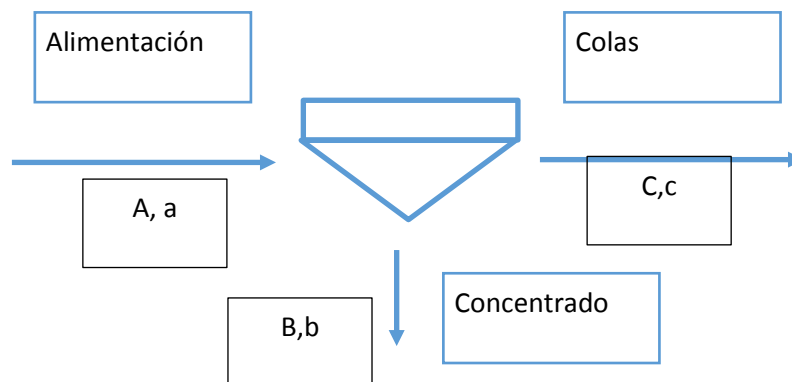
$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} = \frac{(0.0309 \text{ M})(1 \times 10^{-3} \text{ L})}{(0.1 \text{ L})} = 3.09 \times 10^{-4} \text{ M} = C'$$

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{(3.54 \times 10^{-5} \text{ M})(0.1 \text{ L})}{(3.09 \times 10^{-4} \text{ M})} = 0.0114 \text{ L} = 11.5 \text{ mL de } C'$$

Cálculos metalúrgicos

Cálculo de para determinar el porcentaje de recuperación.



$A = C + B$ Balance de Materia

$Rec = \frac{B}{A} \times 100$ Cálculo de Recuperación.

Anexo B

Resultados de potencial ZETA

Tabla 10 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y sin presencia de colector

Partícula \ pH	3	10.48	3.22	6.13	9.12	9.52	10.6
1	-18.412	-33.07	-12.468	-26.945	-39.187	-24.632	-37.148
2	-9.929	-36.164	-15.101	-31.406	-37.921	-26.609	-38.062
3	-11.437	-37.289	-17.054	-31.585	-37.218	-37.992	-34.054
4	-15.359	-32.093	-18.054	-30.754	-36.867	-22.39	-36.726
5	-21.07	-36.445	-21.07	-28.895	-36.445	-31.039	-36.304
6	-19	-35.531	-19	-29.91	-36.093	-28.148	-39.539
7	-19.21	-31.523	-19.21	-29.135	-35.679	-31.249	-33.421
8	-21.415	-26.882	-20.412	-35.642	-35.109	-35.468	-32.093
9	-9.41	-40.593	-13.415	-33.636	-34.687	-36.093	-36.726
10	-10.512	-37.499	-17.56	-29.512	-34.335	-37.218	-34.054
11	-14.79	-36.867	-21.561		-31.523	-30.617	-36.164

12	-13.512	-37.007	-14.514		-30.96	-37.992	
13		-36.656	-15.62		-29.624	-36.867	
14			-17.7		-28.007	-37.921	
15			-12.515		-27.664	-35.679	
16					-26.882	-37.218	
17					-26.609	-29.624	
18					-23.507	-34.335	
Promedio	-15.338	-35.20	-17.017	-30.74	-32.684	-32.84	-35.845
Desv. Est.	4.244	3.49	2.988	2.50	4.669	4.97	2.202

Tabla 11 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 100 g/t Ácido Oleico

Partícula	pH	4.95	6	8.7	10.02	10.86
	1		-7.703	-17.156	-24.773	-42.843
2		-8.07	-19.616	-25.476	-43.687	-55.218
3		-10.632	-19.626	-27.164	-46.625	-55.499

4	-10.843	-20.615	-27.374	-47.13	-56.612
5	-10.882	-20.667	-27.585	-55.781	-58.031
6	-10.953	-21.546	-28.085	-55.992	-60.562
7	-11.124	-21.59	-28.148	-56.695	-60.68
8	-11.218	-22.245	-29.203	-57.679	-61.124
9	-11.39	-22.523	-29.984	-58.382	-61.476
10	-12.39	-23.929	-32.015	-58.523	-62.039
11	-12.781	-24.289	-32.304	-58.804	-64.732
12	-15.289	-24.79	-33.421	-59.514	
13	-23.234		-34.546	-61.757	
14			-34.898		
15			-34.968		
16			-36.023		
17			-37.218		
Promedio	-12.039	-21.549	-30.776	-54.109	-59.191
Desv. Est.	3.862	2.205	3.912	6.542	3.253

Tabla 12 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 200 g/t Ácido Oleico

Partícula \ pH	3.14	3.85	5.4	6.2	7.1	9.81	10.4
1	-12.601	-15.703	-16.406	-31.249	-33.703	-44.531	-46.289
2	-13.46	-15.945	-16.484	-31.249	-34.968	-45.023	-47.132
3	-15.187	-16.226	-17.96	-31.249	-36.937	-46.851	-47.203
4	-15.593	-16.96	-21.968	-31.46	-37.007	-46.851	-47.273
5	-16.226	-17.874	-23.234	-32.093	-37.992	-47.835	-47.976
6	-16.96	-18.162	-23.445	-33.57	-38.203	-48.257	-48.82
7	-17.859	-18.561	-23.561	-34.968	-38.624	-49.593	-48.82
8	-17.874	-21.335	-24.625	-36.937	-42.14	-50.648	-50.156
9	-18.242	-22.601	-25.525	-37.007	-45.585	-51.562	-50.226
10	-21.335	-23.51	-26.516	-43.195	-46.078	-51.562	-51.21
11	-24.234	-24.234	-26.855	-43.406	-46.499	-51.703	-51.351
12	-24.468	-24.468	-26.861	-45.585	-48.187	-52.054	-51.562

13	-24.726	-24.726	-29.203	-46.078	-48.609	-52.546	-51.703
14		-25.156	-32.12		-49.312	-52.546	-51.984
15		-27.874			-50.296	-52.968	-53.671
16		-33.57				-54.023	-54.093
17		-36.937				-54.093	-54.656
18						-54.656	-57.468
19						-55.359	-59.859
20						-57.609	
Promedio	-18.367	-22.579	-23.912	-36.773	-42.276	-51.014	-51.129
Desv. Est.	4.114	6.103	4.592	5.808	5.754	3.534	3.632

Tabla 13 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 350 g/t Ácido Oleico

Partícula	pH					
		5.21	7.14	6.35	9.71	3.68
1		-16.96	-27.164	-24.921	-25.476	-16.96
2		-22.1	-27.374	-25.054	-25.623	-17.257

3	-23.42	-27.515	-27.374	-25.765	-22.734
4	-24.593	-27.664	-27.515	-28.929	-24
5	-24.67	-29.984	-27.937	-29.773	-24.921
6	-25.613	-32.515	-29.984	-31.61	-24.984
7	-26.685	-33.613	-33.684	-32.093	-25.343
8	-26.71	-34.546	-34.546	-32.304	-25.476
9	-27.664	-35.601	-36.023	-32.648	-25.765
10	-28.453	-35.762	-36.582	-32.726	-28.929
11	-28.86	-36.023	-37.429	-33.421	-29.773
12	-29.541		-37.71	-33.421	-32.093
13				-35.663	-32.304
14				-37.218	-32.648
15				-38.835	-32.726
16				-39.046	
17				-39.749	
Promedio	-25.439	-31.615	-31.563	-32.606	-26.394

Desv. Est.	3.493	3.725	4.924	4.559	5.089
------------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabla 14 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 100 g/t DDCA

pH Partícula	4.51	6.12	7.84	9.24	10.95
1	-9.512	-19.654	-15.809	-21.953	-31.561
2	-10.598	-21.981	-18.651	-24.512	-32.512
3	-10.831	-22.660	-19.652	-25.563	-33.754
4	-11.552	-24.512	-23.613	-26.984	-32.641
5	-12.513	-24.698	-24.612	-27.512	-30.516
6	-12.519	-25.653	-26.785	-27.514	-39.651
7	-13.516	-28.615	-27.510	-27.561	-35.642
8	-15.691	-29.351	-28.192	-28.041	-31.610
9	-15.854	-29.612	-30.642	-28.653	-33.720
10	-16.125	-31.412	-31.512	-29.512	-30.050
11	-16.924		-31.951	-31.000	-26.741

12			-32.541	-31.512	-28.103
13			-33.521	-31.512	-28.103
14			-33.654	-38.512	
15			-33.685		
16			-35.612		
Promedio	-13.240	-25.815	-27.996	-28.596	-31.893
Desv. Est.	2.557	3.825	6.036	3.905	3.449

Tabla 15 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 200 g/t DDCA

pH Partícula	3.150	3.910	5.040	6.600	8.140	9.510	10.870
1	-4.412	-10.976	-9.129	-12.585	-4.561	-12.512	-18.516
2	-6.626	-11.412	-9.985	-12.823	-9.125	-12.516	-18.851
3	-7.630	-11.512	-10.512	-18.591	-10.641	-12.612	-12.861
4	-8.452	-11.697	-10.610	-19.513	-11.961	-13.612	-15.186
5	-8.515	-12.516	-11.626	-19.951	-12.562	-15.612	-20.681

6	-9.765	-12.659	-12.512	-20.512	-12.612	-17.416	-19.986
7	-10.512	-13.512	-13.564	-20.514	-12.658	-18.812	-20.823
8	-11.510	-17.512	-13.981	-20.569	-15.513	-18.831	-19.153
9	-11.513	-17.520	-14.512	-20.841	-15.651	-18.981	-18.981
10	-12.112	-19.314	-14.621	-21.512	-15.951	-19.651	-12.515
11	-12.900	-19.623	-15.186	-29.512		-20.612	-18.501
12	-14.652	-19.696	-15.631	-30.591		-20.681	-19.093
13		-20.512	-17.592			-20.696	-20.863
14		-20.741	-19.513			-23.126	-22.512
15			-19.516				
16			-19.623				
17			-21.515				
18			-22.512				
19			-24.512				
20			-25.623				
Promedio	-9.883	-15.657	-16.114	-20.626	-12.124	-17.548	-18.466

Desv. Est.	2.893	3.903	4.956	5.313	3.459	3.555	2.958
------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabla 16 Resultados de potencial ZETA para las partículas medidas, pH de trabajo y 350 g/t DDCA

Partícula \ pH	3.56	5.24	7.23	8.61	9.68	10.81
1	2.591	10.412	12.515	11.513	10.501	11.146
2	3.914	10.515	12.561	12.512	11.145	11.322
3	4.141	10.592	14.127	12.803	11.416	12.501
4	4.624	10.620	14.612	13.591	11.516	13.140
5	5.114	11.513	15.616	14.121	12.140	14.105
6	5.151	11.591	16.000	14.529	12.951	14.159
7	5.156	15.915	16.126	14.591	14.521	14.193
8	6.614	19.512	16.195	18.914	14.561	15.194
9	7.791	19.591	16.196	19.871	14.591	16.194
10	8.612	19.614	18.320	20.512	14.623	19.147
11	9.149		18.413	20.513	18.916	19.591

12	9.910		18.612	21.512	19.591	19.914
13	9.986		19.612	24.159	19.650	22.514
14	10.124			24.815	20.513	23.591
15					20.921	25.914
16					21.125	26.149
17					22.124	26.195
18					22.612	28.915
19					24.125	
20					24.914	
Promedio	6.634	13.987	16.070	17.426	17.123	18.549
Desv. Est.	2.578	4.175	2.248	4.527	4.781	5.791