UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO DEL XANTATO RESIDUAL EN LA FLOTACION DE SULFUROS PRESENTES EN UN CONCENTRADO DE MAGNETITA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

JOSE ANTONIO MARTINEZ CORREA

MEXICO, D.F. *1997*

miércoles 14 mayo 1997

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Prof. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz.
Vocal:	Prof. José Luz González Chávez.
Secretario:	Prof. Silvia Elena Castillo Blum.
1er. Suplente	Prof. Armando Marín Becerra.
2do., Suplente	Prof. María Isabel Gracia Mora.

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Instituto de Geografía (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente), Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:

M. Eugenia

M. en C. Margarita Eugenia Gutiérrez Ruiz.

Supervisor Técnico:

Domínguez

Q.F.B. Patricia Domínguez Taylor.

Sustentante:

José Antonio Martínez Correa.

AGRADECIMIENTOS.

A Dios que me ha brindado la gran oportunidad de vivir y amar.

A la Universidad por dame la oportunidad de formarme profesionalmente.

A mi padre aunque no lo tengo presente pero lo llevo en mi corazón.

A mi Mamá por su gran sacrificio fue posible llegar a cumplir esta meta, por su amor, apoyo confianza.

A mis hermanos: Carlos, Bety, Martín, Ángeles y Chela, por su confianza y apoyo.

A mis cuñados: Charis, Fernando y Rosa.

A mis sobrinos: Carlos, Anahel, Luis, Pablo, Nayeli, Israel, Fernando, Martín y Edgar.

A mis grandes amigos: Saul, Jeffrey, David, Memo, Alejandra, Claudia

Al Instituto de Geografía por haberme dado las facilidades para realizar la tesis.

A Ginny por haberme dado la oportunidad y confiado en mí.

Al Consorcio Minero Benito Juarez Peña Colorada, en especial al Ing. Miguel Ramos y Humberto Rodríguez por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

Al Prof. Dr. Bertram Nagel por su apoyado y sus comentarios a este trabajo.

A Paty por su gran apoyo y comprensión.

A Paloma Macías por sus valiosos comentarios a este trabajo.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente, del IGG: Irene, Silke, Estela, Alma, Jorge, José, Ricardo, Carlos, Elenita, Gloria, Gustavo, Arcadio, Hilda, Oscar.

A la Dr. Martha Sosa y Victor Ugalde por su asesoría a la realización de este trabajo.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN **1**

2. ANTECEDENTES **4**

2.1 ÁREA DE ESTUDIO 4
2.1.1. Área de Mina *4*
2.1.2. Área de Peletizado *4*
2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO. 5
2.2.1 Área de mina (Figura 1) *5*
2.2.2 Área de peletizado (Figura 2) *10*
2.3 PROBLEMATICA DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN EL MINERAL 13
2.4 ALTERNATIVA DE SOLUCIÓN 14

3 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN. **17**

3.1 GENERALIDADES DE LA FLOTACIÓN Y TIPOS DE FLOTACIÓN 17
3.1.1 Principales factores que afectan el proceso de flotación. *18*
3.1.2 Equipos de flotación y sistemas de aireación *19*
3.2 REACTIVOS EMPLEADOS EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN. 23
3.2.1 Propiedades y aplicación de los xantatos. *26*
3.2.2 Reacción de los xantatos y sus derivados en la flotación de pirita. *28*
3.2.3 Descomposición de los xantatos. *34*
3.2.4 Toxicidad. *36*

4. PARTE EXPERIMENTAL **39**

4.1 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL XANTATO. 39
4.2 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL XANTATO (LABORATORIO) 40
4.3 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN (CELDA Y COLUMNA) 41
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 42

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES **49**

APÉNDICES **51**

BIBLIOGRAFÍA **58**

LISTA DE CUADROS Y FIGURAS

Cuadro 1. Características normales del mineral alimentado a la planta.

Cuadro 2. Etapas de cocción del pellet.

Cuadro 3. Propiedades físicas del pellet con y sin flotación.

Cuadro 4. Condiciones normales de alimentación a la columna de flotación, producción 3.0 MTPA de concentrado de Fe. (Nivel Industrial).

Cuadro 5. Condiciones de salida de la columna de flotación producción de 3.0 MTPA de concentrado de Fe. (Nivel Industrial).

Cuadro 6 Colectores aniónicos para minerales sulfurosos.

Cuadro 7. Espumantes empleados para flotación.

Cuadro 8. Agentes auxiliares para flotación.

Cuadro 9. Especies solubles que forma el xantato en la flotación (interfase sólido-solución).

Cuadro 10. Longitudes de onda de absorción de las especies de xantatos.

Cuadro 11. Variación de las dosis del xantato etílico después de su entrada en un cuerpo de agua.

Cuadro 12. Comparación de la dosis letal media entre dos compuestos de xantato.

Cuadro 13. Dosis letales medias para la trucha arcoiris.

Cuadro 14. Datos toxicólogos del xantato amílico de potasio en diferentes especies.

Cuadro 15. Principales especies y sus longitudes de absorción en el espectro del xantato.

Cuadro 16. Condiciones de flotación.

Cuadro 17. Concentraciones de xantato residual en espumas y colas obtenidas en la flotación.

Figura 1 Diagrama del proceso de mina

Figura 2. Diagrama del proceso de peletizado

Figura 3. Diagrama de mina con la implantación del proceso de flotación

Figura 4. Tipos de aereadores para columna.

Figura 5. Espectro de absorción en la región de U.V. del xantato.

Figura 6 Curva de calibración de xantato puro en agua destilada y PG grado Q.P. a 300 nm.

Figura 7 Curva de calibración de xantato industrial en agua de proceso con PPG a 300 nm.

Figura 8. Cinética de degradación del xantato purificado en agua destilada con PG a 300 nm

Figura 9. Logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo (xantato purificado en agua destilada con PG a 300 nm)

Figura 10. Cambio en la absorbancia en función del tiempo del xantato comercial en agua de proceso con PPG comercial a 300 nm.

Figura 11. Logaritmo de la absorción vs tiempo (xantato industrial en agua de proceso con ppg, a 300 nm)

Figura 12. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en celda Denver)

Figura 13. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en columna).

Figura 14. Cambio de absorbancia del xantato residual en espumas flotación en la celda Denver (300 nm).

Figura 15. Cambio de absorbancia del xantato residual en colas flotación celda Denver (300 nm).

Figura 16. Cambio de absorbancia del xantato residual en espumas flotación en columna (300 nm)

Figura 17. Cambio de absorbancia del xantato residual en colas flotación en columna (300 nm)

Figura 18. Balance de xantato residual en peletizado

Figura 19. Balance de xantato residual en mina

1. INTRODUCCIÓN

La minería es una de las actividades industriales que modifican más profundamente el ambiente. Las operaciones de extracción y beneficio -que incluyen las actividades de transporte y acumulación de desechos estériles-, así como las de fundición, alteran el entorno desde el subsuelo hasta la atmósfera. No obstante considerando cada mina en forma particular, el nivel de afectación al ambiente es muy variable, ya que su impacto depende, entre otras cosas, de la composición del mineral, del proceso al cual está sujeto, del tipo de infraestructura y del entorno en que está ubicada la empresa, y finalmente del manejo y disposición de sus desechos.

Actualmente, se utilizan diferentes procesos para concentrar el mineral o el elemento con valor comercial. Algunos son físicos como los procesos de concentración gravimétrico y magnetométrico; otros se basan en reacciones que ocurren únicamente en la superficie del mineral, como la flotación y finalmente, los más recientes son de tipo químico, en los cuales los minerales de valor se lixivian de la fase sólida, mediante el uso de soluciones ácidas o agentes coordinantes.

El hierro en su estado natural se encuentra principalmente como dos especies mineralógicas con estados de oxidación diferentes: las hematita, óxido de Fe (III) con fórmula Fe_2O_3 y la magnetita Fe_3O_4, que es una mezcla de óxido de Fe (II) y Fe (III). En el caso de la magnetita es posible aprovechar sus propiedades magnéticas para concentrar el mineral por medios físicos, sin utilizar reactivos químicos; mientras que para la hematita, el proceso de concentración requiere de la adición de reactivos químicos que reaccionan selectivamente con la superficie del mineral y forman compuestos hidrofóbicos que flotan.

La empresa en estudio explota los yacimientos más importantes de hierro de México, ubicados en el estado de Colima, mediante un proceso magnetométrico y produce pellets[1] de hematita en la zona costera del mismo estado. El concentrado es enviado de la mina al puerto de Manzanillo donde se ubica la planta peletizadora por medio de dos ferroductos aprovechando la diferencia de altitud entre los dos sitios, que es de aproximadamente 750 metros sobre el nivel del mar.

Los yacimientos explotados por esta industria están conformados básicamente por mineral de magnetita, por lo que hasta hace poco la separación magnética (física) había funcionado adecuadamente para liberar y separar el sulfuro de hierro (pirita) y otros componentes sin valor antes de enviar el concentrado al

[1] pellet; término común en el medio industrial proveniente del inglés que significa bolita, pelotita, aglomerado

proceso de peletizado. Sin embargo, en los últimos años, al iniciar la explotación de la parte central del yacimiento se encontró que el mineral contiene cantidades considerables de sulfuros unidos tan íntimamente a los óxidos, que no es posible separarlos por medios magnetométricos[2]. Durante la operación de cocimiento del pellet los sulfuros presentes en el concentrado, forman óxidos de azufre (SO_x) que contaminan la atmósfera y disminuyen la calidad del producto.

Cabe señalar que aproximadamente el 26% de los óxidos de azufre emitidos a la atmósfera en la planta de peletizado se deben a la presencia de azufre en el combustible utilizado (combustóleo). No obstante, la concentración de SO_x ha ido en aumento en relación directa al aumento de azufre en el mineral, pues los valores detectados en 1990 son en promedio 60 veces más altos que los de 1987; a pesar de que el gasto de combustóleo se conservó relativamente constante.

La solución tradicional para controlar las emisiones de SO_x a la atmósfera se basa en el lavado de los gases de salida de las chimeneas (*solución a final de tubo*). Sin embargo dentro del programa compromiso establecido por la empresa con el fin de mitigar sus afectaciones al ambiente esta solución no se consideró adecuada, pues los volúmenes de gases que se generan son muy grandes, por lo que se seleccionó una opción de solución que contempla la eliminación de los sulfuros durante el proceso de concentración (*minimización*) y su posterior disposición en la presa de jales[3] procedentes de la mina.

La separación de la pirita se va a llevar a cabo mediante un proceso de flotación inversa del concentrado que se enviará a la planta de peletizado. Como agente colector se utilizará una mezcla de xantatos amílico e isoamílico de potasio y polipropilenglicol, como agente espumante.

Para lograr la implantación de este sistema se están realizando diferentes investigaciones sobre todos los aspectos relacionados con el nuevo proceso, como por ejemplo, aquellas que van a permitir establecer los parámetros de diseño del proceso o el costo del proyecto; y también se están llevando a cabo estudios para evaluar el impacto ambiental del uso de reactivos químicos, especialmente de los xantatos.

Esta tesis forma parte de los proyectos señalados que están relacionados con el cuidado ambiental y busca apoyar aspectos sobre el destino del xantato durante

---

[2] El mineral utilizado en la mina se caracteriza por presentar una amplia variedad de propiedades físico-químicas, que se reflejan en diferentes comportamientos metalúrgicos en el proceso de beneficio, impactando directamente en la calidad del concentrado producido.

[3] El término "jales" proviene de la palabra náhuatl *Xalli* que significa arena o piedra pulverizada. Simeon, Remi, Diccionario de la lengua Náhuatl o Mexicana, Siglo XXI, 1977. p. 771.

el proceso de flotación para la eliminación de los sulfuros, para lo cual se plantearon principalmente los siguientes objetivos:

- recopilar y analizar la información sobre el proceso actual y la modificación propuesta (flotación); especialmente sobre aspectos ambientales del xantato amílico de potasio (XAP).

- realizar la simulación del proceso de flotación a nivel laboratorio con las de condiciones más cercanas a nivel industrial.

- poder estimar la concentración del xantato residual en el agua de salida del proceso.

2. ANTECEDENTES

2.1 ÁREA DE ESTUDIO

La empresa se fundó en el año de 1967, con el objeto de explotar el yacimiento de mineral de hierro (magnetita) más grande de México.

En el año de 1972, se iniciaron las obras para la instalación de la mina, de las plantas de beneficio y peletizado, y tres años después inició su operación con una capacidad instalada de 1.5 millones de toneladas por año. Debido al aumento en la demanda se realizaron nuevas obras para poder duplicar la capacidad instalada inicialmente, las cuales se concluyeron en 1979. En la actualidad la empresa opera al 97 % de su capacidad total instalada y da empleo a un total de 1661 trabajadores de los cuales 1028 laboran en mina y 633 en peletizado.

2.1.1. Área de Mina

En el área de la mina están establecidas las plantas de molienda y de concentración (plantas de beneficio), así como El Poblado que constituye la zona donde habitan los trabajadores y sus familias. Esta zona urbana cuenta con los siguientes servicios; agua potable y agua tratada, gasolinera, electricidad, enseñanza básica, media y media superior, clínica del IMSS, parques y centros de recreación, teléfono. En las áreas aledañas realizan las siguientes actividades: agricultura de temporal donde el principal cultivo es el maíz para consumo personal, ganadería de pradera inducida a baja escala de ganado vacuno y la industria extractiva.

2.1.2. Área de Peletizado

A 50 km. de distancia de la mina, sobre la costa del Océano Pacífico, se encuentra ubicada la planta peletizadora que está conectada con la planta de beneficio por medio de dos ferroductos de 44.7 km. de longitud y un diámetro de 9 y 11 pulgadas respectivamente, el tiempo que tarda en llegar el concentrado de mineral a la planta peletizadora es de 8 horas aproximadamente, estos ferroductos tienen la capacidad de transportar por gravedad hasta 3'000,000 toneladas de concentrado por año.

Existen dos áreas principales de concentración de población cercanas al área de la planta peletizadora, correspondientes a dos localidades, un puerto ubicado a 4 km. de la planta y una población costera localizada a 11 km. aproximadamente; con un número de habitantes de 108'203 y 1'864 habitantes respectivamente (INEGI, 1995)

Ambas localidades cuentan con una afluencia importante de turistas, de los cuales el 69.6 % son nacionales y el 30.4 % son extranjeros, pero por contar con un puerto de importancia para el transporte de productos industriales, en ese sitio también se asientan diferentes industrias y una termoeléctrica que genera 11'543.67 GWh, con un consumo de 2'678'400 m^3 de combustóleo y 1'930 m^3 de diesel (C.F.E., 1993).

La coexistencia de establecimientos industriales con zonas habitacionales y hoteleras ha resultado difícil, por lo que la ciudadanía está preocupada por diferentes problemas ambientales que consideran afectan la industria turística y la calidad de vida de la población.

2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

Las plantas de la mina tienen una capacidad física de producción de 4,550 ton/día de concentrado seco, que anualmente representan una capacidad de 3 000,000 de toneladas, considerando 330 días de operación por año.

Las plantas están diseñadas para trabajar con un contenido mínimo del 41 % de hierro en la materia prima, el mineral con que se alimenta el proceso en condiciones normales debe cumplir con ciertas características de calidad, las cuales aparecen descritas en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Características normales del mineral alimentado a la planta

Granulometría antes de la trituración	800 - 0 mm
Granulometría antes de la molienda	250 - 0 mm
Granulometría antes del concentrado primario	< 2 mm
Contenido de Fe de la materia prima	48 %
Contenido de SiO_2 de la materia prima	5 %
Contenido de Al_2O_3 de la materia prima	4 - 5 %

2.2.1 Área de mina (Figura 1)

Exploración

Según las características del terreno, se seleccionan las zonas en las que hay una mayor probabilidad de encontrar mineral de alta ley. Posteriormente, se realizan perforaciones con barrenos de diamante para obtener muestras que se analizan en el laboratorio del área. Con este proceso se logra tener una información confiable respecto a la localización, tamaño y composición del banco de mineral.

Descapote

En esta etapa del proceso, el mineral se descubre para que pueda ser transportado y procesado. Esto se hace mediante explosiones, para las cuales se utiliza, principalmente el explosivo denominado *ANFO* que es una mezcla de nitrato de amonio y diesel al 6%.

Este material, que se conoce como descapote, se deposita en las laderas aledañas a la zona de extracción, estas acumulaciones de material estéril se llaman terreros y se ubican muy cerca del área de extracción, para mitigar el costo y tiempo de acarreo.

Para el transporte de materiales se cuenta con volteos de mina con capacidades de 50, 120 y 170 toneladas. El material se acarrea directamente a trituración o a patios, donde quedará almacenado.

Trituración y preconcentración magnética

El mineral fragmentado se introduce a una trituradora giratoria de cono para reducir su tamaño, hasta un diámetro aproximadamente de 20 cm, no obstante este puede variarse cambiando la abertura de la quebradora, la cual cuenta con una malla que impide la entrada de partículas mayores a los 70 cm, y estos bloques se rompen por golpeteo con un martillo neumático.

El material proveniente de la quebradora se selecciona mediante una criba, el mayor a 20 cm. se envía al molino autógeno de mineral y el de menor diámetro se almacena en una tolva pasando directamente a una etapa de preconcentración magnética.

En este paso de preconcentrado se selecciona el material con alto contenido de magnetita mediante una polea magnética y posteriormente se envía a la operación de molienda. Durante la preconcentración, el mineral aumenta su ley en 4 unidades porcentuales.

Molienda y concentración magnética.

El material proveniente del almacén de minerales es alimentado mediante una banda transportadora a un molino autógeno de mineral, en el cual se ajusta la pulpa aproximadamente a un 70 % en sólidos.

De este proceso se generan dos materiales que difieren en tamaño: la "gravilla" y los materiales "finos". La "gravilla" se somete a una selección magnética mediante una polea para recircular al molino aquella que todavía contiene hierro magnético, mientras que el resto se envía como desecho a un depósito denominado de "gravilla estéril".

La suspensión de finos (pulpa de mineral) se somete a una concentración magnética primaria que se lleva a cabo en dos tambores magnéticos rotatorios. Durante esta operación se generan el concentrado y los jales primarios que son enviados al tanque sedimentador primario. El concentrado, que se conoce como pulpa, se conduce a una caja distribuidora para ajustar su densidad.

El concentrado obtenido se envía a una segunda operación de separación magnética, mientras que la descarga de los materiales gruesos de rechazo se recircula al molino de bolas.

La separación magnética secundaria consiste en tres pasos por tambores rotatorios magnéticos. Las partículas seleccionadas se envían a los tanques espesadores de concentrado y las partículas descartadas al sedimentador primario de colas.

En los tanques espesadores se elimina parte del agua, hasta que se alcanzan las características requeridas para el envío por ferroducto (67% de sólidos y densidad de 2.08 kg/L). Posteriormente, se pasa a un tanque en donde se agrega una solución de hidróxido de calcio y sulfito de sodio con lo que se evita la sedimentación y la corrosión del ferroducto.

La pulpa (suspensión concentrada de hierro magnético) se envía mediante dos ferroductos a la unidad de peletizado.

Terreros

Los terreros se componen de descapote. Los materiales acumulados en los terreros son vertidos a medida que la explosión avanza; mensulmente se producen aproximadamente 1'502,000 toneladas de material estéril. En el área existen unos 20 terreros los cuales se dividen en

- terreros inactivos permanentes; en los cuales ya no se vierte material ni hay planes a futuro para hacerlo.
- terreros inactivos temporales en los cuales no se vierte material pero se proyecta hacerlo en un futuro.
- terreros activos que son aquellos que se encuentran en funcionamiento.

Manejo de colas

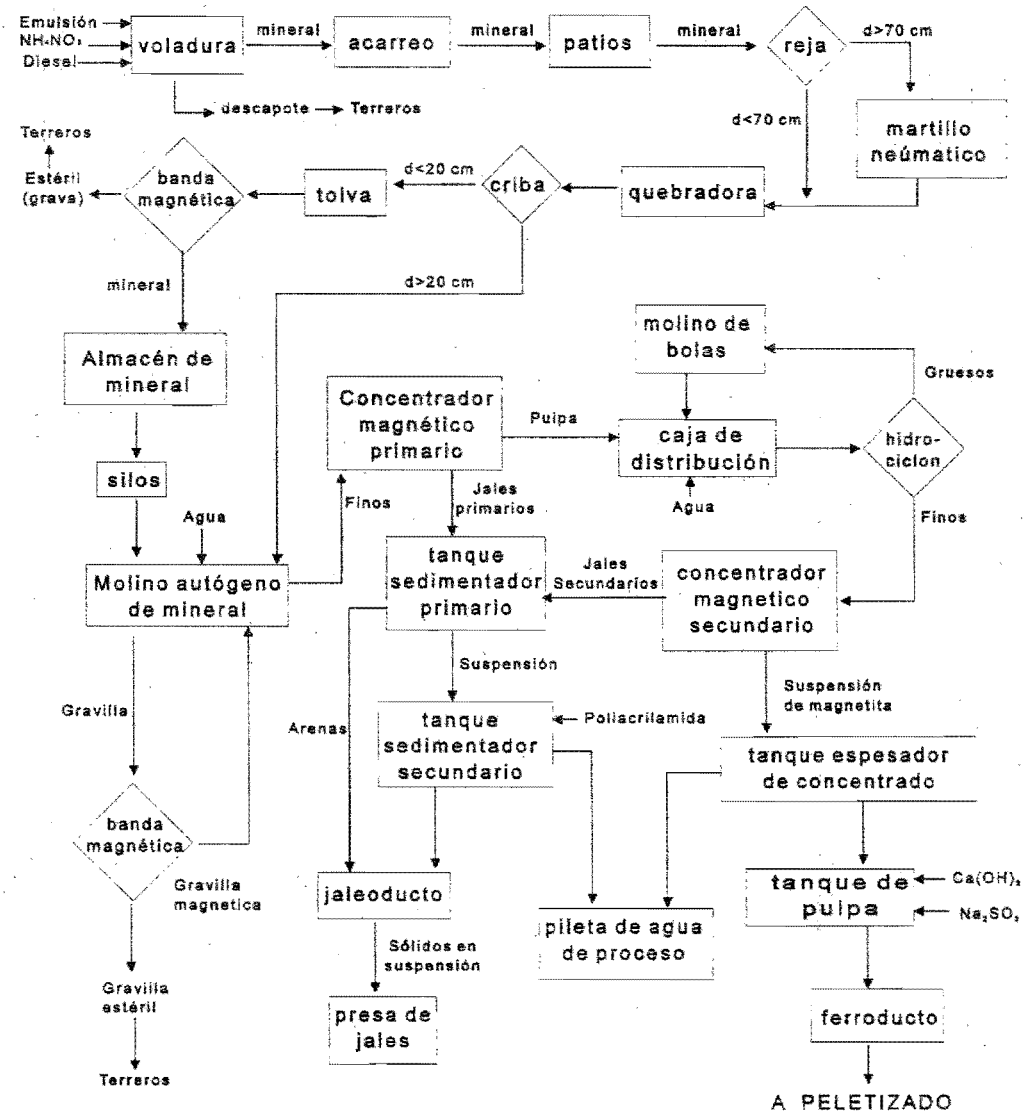
Las colas descargadas de los separadores magnéticos primario y secundario se conectan al espesador primario. Las arenas gruesas se eliminan de la pulpa para proteger al espesador principal, las arenas finas que salen del espesador principal junto con las arenas gruesas se mandan a la presa de jales.

Los jales están constituidos principalmente por clorita, magnetita, calcita, pirita, pirrotita, feldespatos y algunos vestigios de elementos como manganeso, titanio, cobre, estroncio y cobalto.

Las presas de jales son depósitos en donde se almacenan las colas (lodos residuales) del proceso de separación magnética primaria y secundaria. Los jales fluyen por gravedad hasta las presas ubicadas a unos 3 km. de las instalaciones de la mina. Aproximadamente 1'250,000 toneladas de lodos residuales son depositados cada año en las presas de jales.

El sistema de disposición de jales se encuentra constituido de una presa principal, que cubre 20 ha. de superficie y una presa auxiliar que cubre 35 ha. En 1994 entró en operación una ampliación de 30 ha. aquí concluye el proceso de sedimentación y deposito de las colas, y el agua clarificada ingresa al río Minatitlán (3'600 000 m^3/ año). El diagrama de proceso del área de mina se muestra en la figura 1.

Figura 1. Diagrama de proceso en mina



2.2.2 Área de peletizado (Figura 2)

El mineral se envía a la planta de peletizado por medio de dos ferroductos los cuales tienen un diámetro de 9 y 11 pulgadas que puede transportar de 190 a 225 toneladas de concentrado de mineral por hora dependiendo de la densidad.

El ferroducto descarga en el tanque espesador de concentrado de la planta peletizadora, donde es separada parte del agua que será reutilizada en el proceso. La pulpa de mineral de fierro adquiere la densidad adecuada (65 % de sólidos) para ser filtrada y posteriormente bombeada a los tanque agitadores.

La pulpa proveniente del tanque espesador se conduce a una caja distribuidora en donde puede ajustarse continuamente la densidad de la pulpa; posteriormente se envía a los tanques de lodos donde se mantiene en constante agitación pasando a una caja alimentadora que la distribuye a los trenes de filtros rotatorios al vacío.

En este sistema de filtrado al vacío, se elimina la mayor parte del líquido de la pulpa, obteniéndose una torta húmeda de magnetita de 9.5-10 % en peso de humedad. Este concentrado semiseco se deposita en una serie de bandas transportadoras que conducen a la sección de peletizado.

Para ser aglomerado, el mineral de fierro se le agrega calhidra como aditivo. Una vez que ha sido debidamente homogenizado, el mineral filtrado con el aditivo se deposita en una serie de bandas que conducen a tres tolvas que alimentan a los discos peletizadores.

Peletizado.

El material pasa antes por un desmesurado y una boquilla vibradora, los cuales tienen dos funciones: desintegrar los aglomerados y distribuirlos sobre el área de los discos peletizadores; cada silo alimenta a cada disco peletizador.

Los discos peletizadores operan bajo el principio de bola de nieve; mediante el cual una partícula pequeña incrementa su volumen en razón directa a su rodamiento, los pellets se van formando al rodar dentro de los discos peletizadores, éstos tienen un diámetro de 7.5 m con una capacidad máxima de 140 t/h. Los parámetros a controlar son: velocidad de giro del disco (4 a 7 r.p.m.), inclinación del disco (45 ° a 48 °).

Cuando las partículas aglomeradas en el disco peletizador alcanzan un diámetro de 10 a 20 mm son descargadas por el borde inferior del disco, estos pellets son conocidos como "pellets verdes".

Los pellets que cumplen con las especificaciones de humedad se clasifican por tamaños, mediante dos camas de rodillos superpuestas. La cama superior impide el paso de los pellets con diámetro mayor a 1.5 cm. y la cama inferior sólo deja pasar a aquellos con diámetro menor de 0.9 cm. Todos estos pellets que están fuera de especificación (grandes y chicos) se recirculan al proceso de peletizado. Los pellets cuyo diámetro se encuentra entre 0.9 y 1.5 cm se mandan al horno para su cocción.

Cocción.

La etapa de cocción se realiza en un horno el cual cuenta con una parrilla móvil que pasa a través de las diferentes zonas del horno. Esta parrilla se integra por 107 unidades individuales llamadas "carros pellets", cada unidad tiene 3 m de ancho por 1.5 m de largo y una altura total de 0.40 m; la longitud total de la parrilla es de 63 m, una fracción de los pellets ya cocidos se recircula para formar con ellos una cama protectora de un espesor aproximado de 9 a 15 mm, para proteger el horno.

Cuadro 2 Etapas de cocción del pellet

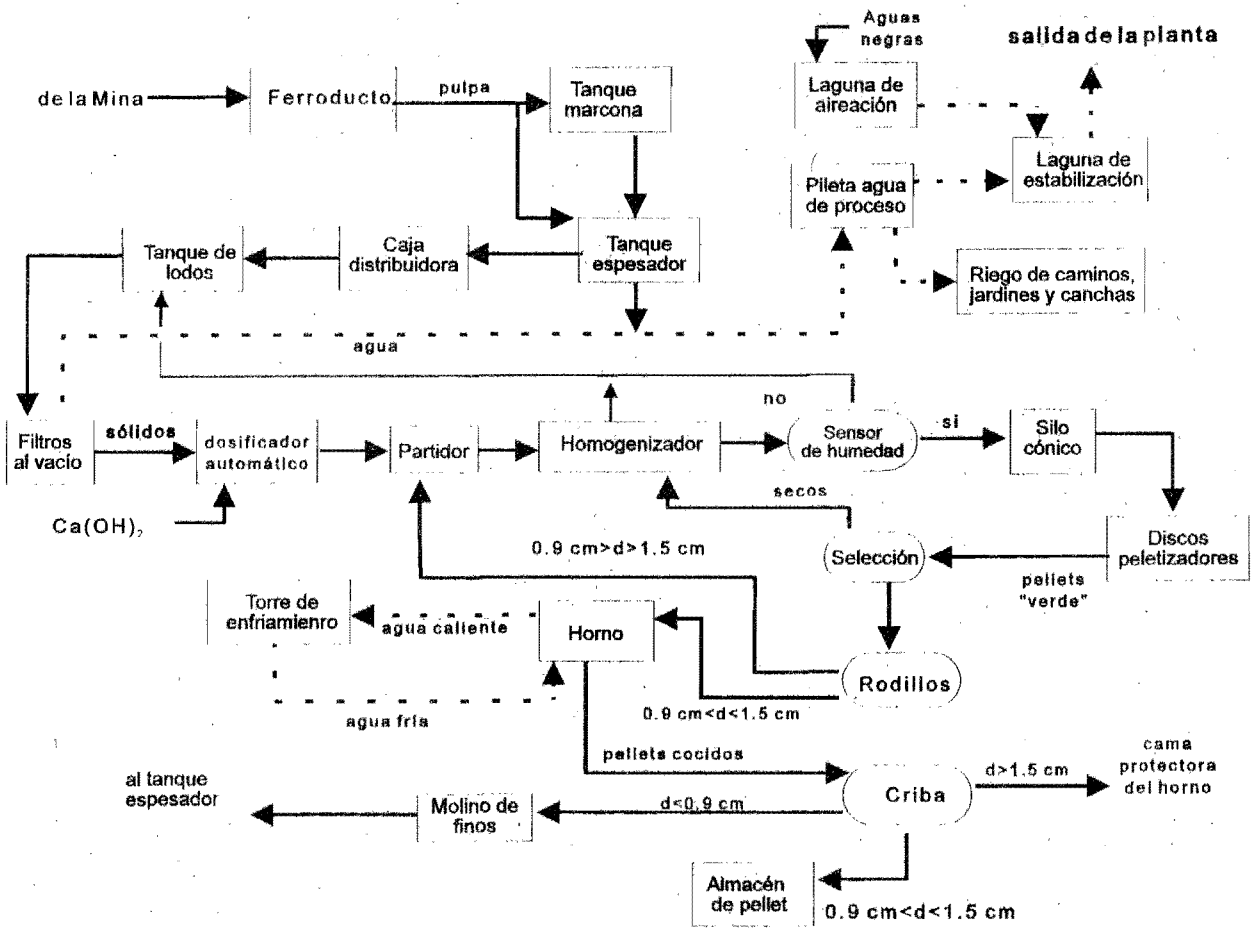
ETAPA	TEMPERATURA (°C)
Secado ascendente	350°C
descendente	320°C
Precalentamiento	500°C a 800°C
Cocimiento	1000°C a 1300°C
Postcocimiento	1400°C
Enfriamiento primario	800°C a 900°C
Enfriamiento secundario	400°C

Almacenaje y embarque.

Los pellets cocidos se transportan mediante una banda a un sistema de clasificación por tamaños. Esta clasificación se realiza por medio de una criba y en este equipo se efectúa también un lavado de los pellets con agua de proceso, con el fin de enfriarlos y, además, evitar el desprendimiento de polvo. De esta agua de lavado se obtiene una pulpa que se envía al tanque espesador.

Se obtienen tres fracciones: 1.5 cm < diámetro, 1.5 cm> diámetro >0.9 cm y diámetro < 0.9 cm. Una parte de la fracción de gran tamaño es la que se recircula al horno para formar la cama protectora, la otra parte de esta fracción y la fracción intermedia (0.9 - 1.5 cm.) se manda al almacén de pellets, el cual tiene una capacidad de 15'000 toneladas. La fracción de menor tamaño se transporta a un molino de bolas para remolienda, del cual se obtiene una pulpa que se recircula a la zona de peletizado. Los pellets son transportados por ferrocarril o por barco, según la ubicación de las empresas que los adquieren. El diagrama del proceso de peletizado se muestra en la figura 2.

Figura 2. Diagrama de proceso de Peletizado



2.3 PROBLEMATICA DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN EL MINERAL

Dentro de la diversidad de minerales se encuentran los "sulfurosos", los cuales presentan una concentración de azufre entre el 0.43 % al 1.2 %. Este elemento durante el cocimiento forma SO_2, el cual agrieta el pellet por la presión interna que se produce al desalojarse, perdiendo así la calidad que la industria siderúrgica demanda. Otro problema que se presenta con los minerales sulfurosos (alto contenido de pirita) es el aumento de las emisiones de SO_2 a la atmósfera cuando los pellets entran a la etapa de cocción en los hornos. Estas condiciones no se pueden evitar con el proceso de separación magnética (proceso actual).

Para reducir la concentración de azufre en el producto final (pellet) a concentraciones menores de 0.20 unidades porcentuales, abajo de este valor las características físicas y químicas del pellet se favorecen.[4]

También se encontró que un contenido de azufre en el concentrado final en el intervalo de 0.2 % a 0.3 % afectaba negativamente las propiedades físicas y metalúrgicas del pellet final. Se observó una respuesta favorable en la eliminación de azufre del concentrado final, manteniendo constante la dosificación de reactivos, en una alimentación de concentrado con un contenido de azufre menor de 0.4 %, la proporción de azufre en las colas de flotación fue de 0.057 %, con el 80.52 % de eliminación de azufre.

La disminución del contenido de azufre del concentrado de hierro mediante el proceso de flotación incidió positivamente sobre las propiedades físicas del pellet final, en el cuadro 3 se indican los beneficios con respecto al concentrado sin flotación.

Cuadro 3. Propiedades físicas del pellet con y sin flotación

Concepto	con flotación (C / F)	sin flotación (S / F)	diferencia (C/F - S/F)
% de degradación	3.45	3.85	-0.40%
resistencia a la compresión	367	286	+81 kg./pellet
% de pellet entero	61.3	33.3	+28
% de pellet agrietado	36.7	64	-27.3 %-

[4] Comunicación personal con la empresa en estudio

2.4 ALTERNATIVA DE SOLUCIÓN

Estudios realizados con anterioridad demostraron que la flotación por columna permite producir concentrados finales de contenido de azufre menor a 0.20 % a partir de concentrados con 0.43 % y 1.2 % de azufre, con recuperación en peso promedio de 97.31 % y 94.32 % respectivamente.

El tiempo de flotación en columna que es necesario para disminuir el contenido de azufre del concentrado final a valores del orden de 0.10 % es de 15 minutos con una pulpa con un contenido de sólidos de 40 % en peso.

Se consideró que la alternativa de solución más segura desde un punto de vista tecnológico y ambiental, consiste en la separación de los sulfuros presentes en el mineral por medio de una flotación inversa, antes de ser enviados a la planta peletizadora, donde son sometidos a altas temperaturas y producen SO_2. De esta manera se logran dos beneficios; un producto de mayor calidad y la emisión a la atmósfer de menor cantidad de SO_2 por unidad de producto.

Para separar los sulfuros unidos estrechamente a los óxidos (no liberables por medios magnéticos), se decidió instrumentar un sistema tradicional de flotación por columna, el cual se basa en la eliminación de los minerales sulfurosos contaminantes mediante su reacción con un colector, que en este caso es una mezcla de xantatos de potasio, y su flotación con ayuda de un agente espumante, polipropilenglicol (PPG). Las espumas que contienen los sulfuros se separan del mineral y se envían a la presa de jales.

La modificación que se va a realizar al proceso consiste en la integración al proceso existente de una columna de flotación para la separación de los sulfuros en forma de pirita, esta columna se va a instalar después de la concentración magnética secundaria previo acondicionamiento de la pulpa en un tanque y la adición de los reactivos correspondientes (colector y espumante), para ser alimentada al sistema de flotación.

Este proceso, que era completamente físico, (separación magnética), se convierte en un proceso químico al implementar el proceso de flotación debido a que se están utilizando dos agentes químicos, el xantato como colector y el espumante (polipropilenglicol). Las condiciones de entrada del mineral a la columna de flotación se encuentran en el cuadro 4, el diagrama del proceso con la implantación del proceso de flotación se encuentra en la figura 3.

A la salida de la flotación se van a obtener dos productos: el concentrado de hierro (magnetita), que se manda por ferroducto a la planta de peletizado, y las espumas, las cuales contienen los sulfuros eliminados del mineral se mandan a la presa de jales.

Cuadro 4. Condiciones normales de alimentación a la columna de flotación, producción 3.0 MTPA de concentrado de Fe. (Nivel industrial)

ton/h de mineral	387
ton/h de agua	580
ton/h de pulpa	967
MCPH de pulpa	659
% de sólidos	40
densidad kg/m^3	1.467
g xantato /T_{min}	35
g PPG /T_{min}	60

Datos proporcionados por la empresa en estudio.

Cuadro 5. Condiciones de salida de la columna de flotación. producción de 3.0 MTPA de concentrado de Fe. (Nivel industrial)

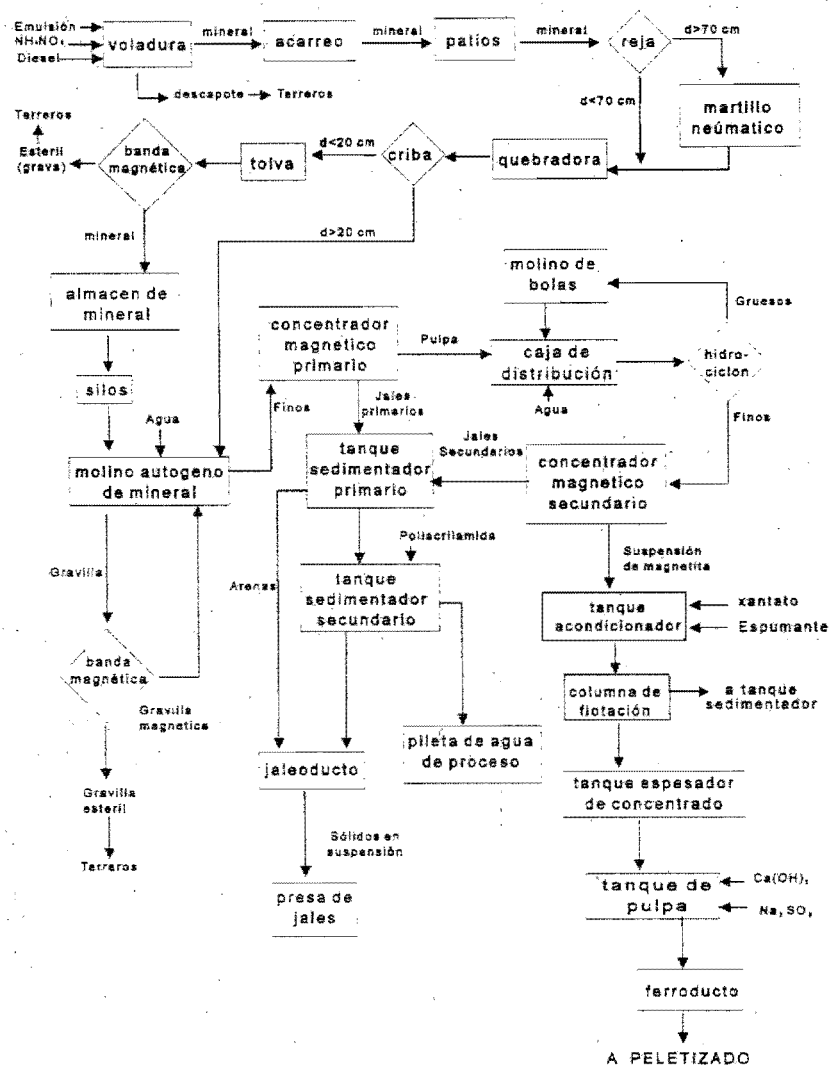
UNIDADES	ESPUMAS (Jales)	PULPA (Ferroducto)
t/h de mineral	8.0	379.0
ton/h de agua	92.0	528.0
t/h de pulpa de mineral	100.0	907.0
MCPH de pulpa	94.0	605.0
% en sólidos	7.84	41.78
densidad kg/m^3	1.06	1.499

Datos proporcionados por la empresa en estudio

Las espumas provenientes de la columna de flotación se juntan con las colas de las concentraciones magnéticas primaria y secundaria; estas colas principalmente son lamas que contienen arcilla y otros materiales, las cuales pasan a un sedimentador primario de colas, del que se obtienen dos efluentes: en el fondo las arenas sedimentables que se envían directamente a la presa de jales y una suspensión de partículas finas que pasan al tanque sedimentador secundario (principal), en donde se les agrega un floculante aniónico (poliacrilamida) que permite la sedimentación de las partículas más finas y la separación del agua clarificada, estas partículas también se mandan a la presa de jales y el agua que se separa por rebose se recircula al proceso.

La implantación del proceso de flotación por espuma de sulfuros va a permitir la eliminación del 85 % del azufre para poder alcanzar niveles abajo de 0.2 % de azufre en el producto final, permitiendo una mayor calidad, así como la disminución de las emisiones a la atmósfera de azufre en los hornos en la planta peletizadora.

Figura 3. Diagrama de proceso en mina con la implantación de la flotación



3 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN.

3.1 GENERALIDADES DE LA FLOTACIÓN Y TIPOS DE FLOTACIÓN

La flotación entendida como proceso de separación consiste, a manera de definición, en la preparación selectiva de las condiciones superficiales de la partícula, que tiene por objeto, provocar la adhesión de la fase gaseosa a la fase sólida deseada y producir aglomerados sólido-gas, en tanto que la fase sólida no deseada, forme especies químicas que se asocian con la fase acuosa, que dan lugar a la parte precipitada o deprimida del material (Fuerstenau, 1976).

Con una amplia utilización en la concentración de minerales, la flotación es un proceso de separación que se relaciona estrechamente con las propiedades fisicoquímicas de la superficie de la partícula del mineral y puede ser muy útil para lograr minerales con la ley de óxido de hierro que la industria siderúrgica demanda.

La flotación depende en forma importante del tamaño de la burbuja y del incremento de la turbulencia de pulpa, ya que la agitación aumenta la probabilidad de colisión partícula-burbuja, ya sean partículas grandes o pequeñas. Así la flotación de partículas minerales finas (malla 400), resulta más efectiva cuando se logran burbujas finas, aun cuando la agitación sea baja o moderada (Fuerstenau, 1976).

El proceso de flotación se basa en las diferencias de humedecimiento de las partículas a separar. Estas diferencias entre las partículas del mineral pueden ser naturales o pueden ser inducidas por el uso de algún adsorbente químico.

La flotabilidad de una partícula mineral, depende de las características hidrofóbicas que adquiera su superficie y, por lo tanto, también de la afinidad de la partícula por la fase gaseosa.

TIPOS DE FLOTACIÓN

Los productos de la flotación se pueden dividir en concentrados y colas: el concentrado es la parte del mineral que se quiere recuperar y las colas son las impurezas contenidas en él.

La selección de un método de flotación depende de la cantidad y tipo de ganga, de la especie del mineral, del tamaño de partícula y el efecto que tenga el reactivo sobre la pulpa. En lo referente a los sulfuros se distinguen los siguientes tipos de flotación:

Flotación por película

Este tipo de flotación consiste en la distribución del mineral finamente dividido, sobre una superficie de agua, en donde las partículas de carácter hidrofóbico, permanecen en la superficie del agua y se colectan como producto de la flotación, mientras que las partículas hidrofílicas permanecen suspendidas en la fase acuosa. Este tipo de flotación es de carácter natural debido a que no se agrega ningún reactivo químico para inducir la flotabilidad de las partículas.

Flotación por aceite

Este método es semejante a la operación de separación por película, pero es más eficiente. Consiste en esparcir las partículas minerales en un medio acuoso que contenga aceite, de tal manera que las partículas que floten, sean aquellas que tienen afinidad por el aceite (hidrofóbicas). Este tipo de flotación es inducida por el aceite.

Flotación por espuma.

Este método es el que se utiliza con mayor frecuencia en la industria minera y consiste en términos generales, en la modificación de las propiedades superficiales de las partículas, mediante el uso de activantes (depresores), espumantes y colectores, con el objeto de hacer que algunas partículas se adhieran a las burbujas, en tanto que las otras permanezcan en el medio acuoso, dando como resultado, la levitación de los agregados sólido-aire a la superficie, para conseguir de esta forma la concentración y separación de los sólidos deseados. Este tipo de flotación es inducida por los colectores y espumantes (Fuerstenau, 1976).

3.1.1 Principales factores que afectan el proceso de flotación.

La cinética de flotación por espuma depende del tiempo de residencia (que es el tiempo promedio en el cual se encuentra una partícula dentro de la pulpa de flotación desde el momento que entra hasta el momento que sale de la columna); del pH de la pulpa; del deslame; del colector; del tamaño de partícula; de la densidad de la pulpa, etc.

Influencia del tamaño de partícula

Las operaciones de trituración y molienda están encaminadas a la liberación de las partículas a flotar. La molienda necesaria para la liberación de los óxidos de hierro es de 325 mallas o menor, se requiere de la generación de burbuja muy pequeña de 0.1 a 1.5 mm para adherirse, ya sea al material de la ganga o al mineral de hierro. Esto no es posible en celdas convencionales, que producen burbujas de 3.0 a 5.0 mm, pero sí se pueden producir en columnas de flotación.

El tamaño de liberación juega un papel muy importante en la flotación. Los óxidos de hierro pueden flotar a un tamaño de partícula gruesa (48 mallas), usando como colector aceite de sulfonato de petróleo.

Influencia del deslame

Se le llama "lama" a la parte de la mena que está por debajo de la malla 400 (0.037 mm) y se compone principalmente de arcilla.

Desde el punto de vista de la calidad del concentrado y de consumo de reactivos, es necesario evitar una elevada fracción de finos, por lo que siempre se recomienda un "deslamado".

Las partículas finas, por tener en conjunto una mayor área de contacto, adsorben de preferencia y con prioridad al colector y además son más fácilmente arrastrables a la superficie por las burbujas de aire.

En la flotación de óxidos de fierro, el deslame es un paso previo esencial para una flotación exitosa. El efecto perjudicial de la presencia de las lamas es doble:

- La presencia de lamas conduce a un elevado consumo de reactivos debido a su elevada superficie específica.

- Las lamas cubren la superficie de las partículas e interfieren el contacto burbuja-partícula.

Debido al alto grado de liberación de los óxidos de hierro, siempre se cuenta con lamas, que causan una pérdida considerable de hierro (Kirk, 1994).

Efecto de la temperatura de la pulpa

El índice de selectividad se incrementa de manera proporcional con la temperatura de la pulpa. Pero en la mayoría de las veces no se controla la temperatura de la pulpa de flotación, principalmente por la cantidad de ganga que se trata diariamente, por lo tanto se tendría que utilizar grandes cantidades de energía y no sería económicamente viable (Kelly, 1990).

Efecto de la densidad de la pulpa

Normalmente se realiza una dilución para permitir la alimentación a la columna. La densidad de pulpa mayormente utilizada corresponde al intervalo del 35 % al 45 % (en peso). Estos valores son ampliamente utilizados para minerales pesados y sulfurosos (Kelly, 1990).

3.1.2 Equipos de flotación y sistemas de aireación.

Los equipos de flotación neumática iniciaron su desarrollo desde el inicio de las celdas mecánicas. En los primeros equipos la aireación a la pulpa se realizó sin excepción por medio de aire a presión, el cual fluía a través de medios porosos o directamente.

Uno de los mayores problemas presentados fue el transporte de la pulpa, lo cual ocasionaba asentamiento y bloqueos en los conductos de aire. A pesar de esto, en las últimas décadas se ha intensificado con éxito el desarrollo de nuevos equipos neumáticos, debido a su sencillez en construcción, bajo consumo de energía y menor desgaste.

Celdas de flotación

Este tipo de flotación se realiza en celdas convencionales normalmente arregladas en batería o celdas individuales, las cuales pueden tener un tamaño alrededor de 30 m^3 de volumen.

Las celdas para realizar la flotación existen en diferentes formas y diseños, difiriendo únicamente en la forma de agitación, el método en que se introduce el aire y la forma de dispersión del mismo.

Los diseños de las celdas de flotación son empíricos -en la mayoría de los casos-, a pesar de que una vez diseñados, las especificaciones y la obtención de datos pueden ser expresados en relaciones matemáticas.

Las celdas de flotación se caracterizan por ser equipos no muy altos, además de manejar tamaños de burbujas de aire de mayor diámetro en comparación con las columnas. El gran inconveniente de estos equipos es que la turbulencia formada no siempre es la suficiente (Fuerstenau, 1980).

Existen en el mercado diferentes tipos de celdas de flotación, la diferencia entre una y otra es el tipo de aireación y agitación de la pulpa, entre las que se pueden mencionar:

- Celda Cyclo (Heyl Patteerson, E.U.A.)
- Celda Davcra (Cozinc, Riotinto Australia)
- Celda Knaus (Rusia)

Columnas de flotación

Las columnas de flotación han tenido aceptación particularmente para la separación de partículas de mineral muy fino. Estas columnas pueden variar de 3 a 9 metros de altura teniendo una sección circular o rectangular entre 0.3 y 1.5 metros de ancho; una de las ventajas es el tamaño de burbuja que se puede generar dentro de un intervalo de 0.01 a 0.05 mm, el espacio que ocupa es mucho menor que las celdas convencionales. Las columnas de flotación son equipos muy utilizados actualmente en la industria minera.

En la flotación por columna, los parámetros más importantes a controlar son:

- Nivel de interfase entre la pulpa y la espuma.

- Diámetro de burbuja de aire (a menor diámetro mayor superficie de contacto).
- Gas de soporte (cantidad de aire atrapado en la columna en un momento particular).
- Flujo de aire (alimentado a los generadores o dispersores de microburbujas).
- Densidad de pulpa de la alimentación y de la descarga.

Sistemas de aireación en la columna de flotación

Tubo dispersor de aire

Este tipo de dispersor consiste de un tubo de PVC cubierto por una capa de *LINATEX* (goma) que se perfora sólo en la parte superior 180º de su circunferencia.

El diseño del tubo dispersor de aire es simple y únicamente requiere de aire comprimido para su operación. La desventaja de este tipo de aereador es que el tamaño de burbuja no puede ser controlado para ajustarse a una aplicación específica; además, las fuertes condiciones químicas en la pulpa de flotación pueden afectar la elasticidad de la goma y provocar como consecuencia la fragilidad del recubrimiento dando como resultado cambios en el tamaño original de los orificios que generan las burbujas (Figura 4).

***Aereador* venturi**

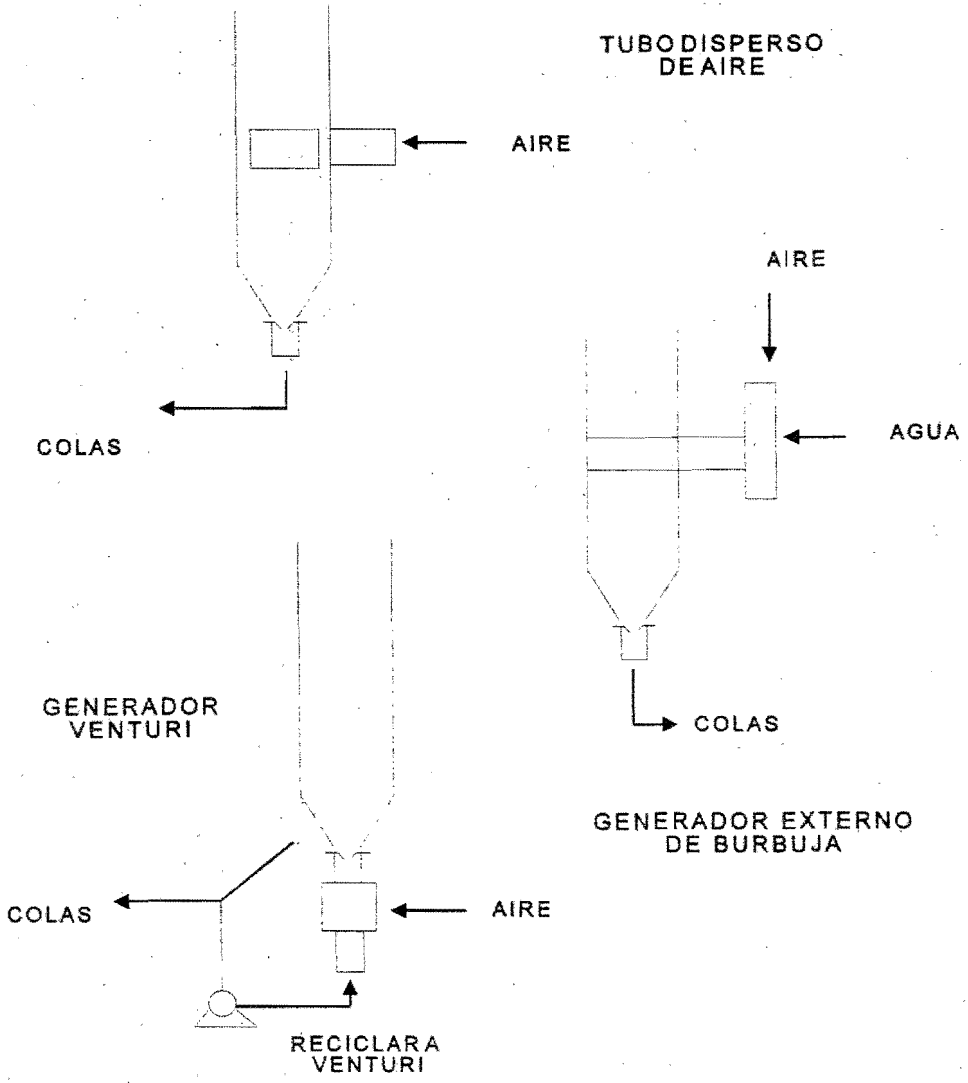
Este aereador funciona de la siguiente manera: una parte del flujo de la parte inferior de la columna de flotación es inyectada a una alta velocidad a través de un venturi; este tipo de aereación es muy simple y tiene una ventaja, que el tamaño de la burbuja generada por el espumante puede ser controlado regulando la velocidad de alimentación al venturi, donde la turbulencia dentro del aereador beneficia el contacto entre las partículas finas y las burbujas de aire (Figura 4).

Generador externo de burbuja

Este aereador trabaja bajo el principio de una mezcla de aire y agua, la cual se inyecta por medio de unas boquillas de aproximadamente 1 mm. de diámetro dentro de la columna para crear burbujas finas. El generador externo de burbuja tiene las ventajas de ser flexible, controlar el tamaño de la burbuja y fácil de remplazar durante la operación (Figura 4).

En un principio los sistemas de dispersores fueron construidos de metal, sin embargo las dificultades para moverlos para su inspección o reemplazamiento sin tener que vaciar la pulpa de la columna fuero el primer obstáculo significativo en sus diseños (Hueso, 1992).

Figura 4. Tipos de aereadores para columna.



3.2 REACTIVOS EMPLEADOS EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN.

Las sustancias químicas utilizadas en la flotación, tienen una función especifica dentro del proceso que influyen en las condiciones de operación, como el pH, la selectividad o la depresión de un mineral.

Colectores

Son compuestos heterogéneos que contienen un grupo funcional inorgánico, unido a una cadena de hidrocarburo. En general el grupo inorgánico es la parte de la molécula del colector que es adsorbida sobre la superficie del mineral, mientras la cadena del hidrocarburo, siendo de naturaleza no-iónica, forma la superficie hidrofóbica en el mineral; esto como resultado de la adsorción del colector. Los colectores son los compuestos que imparten la hidrofobicidad para que el sólido sea flotado.

La parte polar (inorgánica), reacciona químicamente con una especie definida sobre la superficie de la partícula, mientras que la parte no polar (orgánica), se orienta hacia el medio acuoso, dando como resultado que la partícula adquiera propiedades hidrofóbicas y se adhiera a la fase gaseosa proporcionada por el agente espumante. Al disociarse los agentes colectores sólo una parte es la que se adhiere al mineral, la otra parte permanece en solución y casi nunca son detectados cuando se llevan a cabo los análisis de las aguas de las colas (Fuerstenau 1980).

La mayoría de los colectores son ácidos débiles, bases o sus sales. Existen colectores de carácter aniónico y catiónico. Las diferencias principales entre los colectores aniónicos y catiónicos son que estos últimos, se adsorben de manera menos rígida sobre la superficie de los minerales, que los colectores aniónicos.

La longitud de la cadena ejerce una fuerte influencia sobre la selectividad; a mayor longitud de la cadena de hidrocarburo disminuye la selectividad (Kelly, 1990). Asimismo, el pH es un factor importante para mejorar la eficiencia de la flotación cuando se utilizan colectores catiónicos, pues la reacción depende fuertemente del pH, a diferencia de los colectores aniónicos, cuya actividad es relativamente independiente de la acidez del medio.

Cuadro 6 Colectores aniónicos para minerales sulfurosos

Compuestos	Aplicación común
Xantatos	Sulfuros
Dialquil ditiofosfatos (Aerofloats)	Sulfuros
Dixantogenatos	Sulfuros
Tiocarbanilos	Sulfuros

Los siguientes mecanismos de adsorción son los posibles responsables de la formación del enlace entre el mineral y el colector.

Adsorción física

Interacción electrostática.

Es el tipo de unión que ocurre entre cargas opuestas (carácter coulómbico) que presenta la superficie del sólido y especies solubles o coloidales (fenómeno de la doble capa). Por lo tanto, los colectores aniónicos son adsorbidos más fácilmente en superficies del mineral cargadas positivamente y los colectores catiónicos tienden a ser adsorbidos en superficies cargadas negativamente.

Formación de puentes de hidrógeno

Cuando el hidrógeno está unido a un elemento muy electronegativo (O, N, F y S), se forma un dipolo de tipo permanente en el cual la zona de influencia del hidrógeno es la positiva, como sucede con las moléculas de agua. Este dipolo puede interaccionar con otros dipolos o con iones formando un enlace débil que se puede romper a través de cambios físicos (temperatura y presión). Durante la flotación se presentan enlaces de hidrógeno entre la superficie del sólido y el agente de flotación.

Adsorción química.

Formación de enlaces químicos.

Este es el mecanismo que gobierna la formación de los enlaces fuertes entre el colector y la superficie del mineral. Los agentes adsorbidos químicamente normalmente forman compuestos con el sitio activo, como el complejo denominado trihidroxixantato férrico.

Procesos electroquímicos.

Este tipo de fenómeno se refiere a transferencias de electrones entre una o más especies involucradas en la flotación (óxido-reducción), que facilita la formación de enlaces fuertes entre la partícula sólida que se quiere flotar y el agente utilizado para lograrlo. En algunos minerales sulfurados gobierna la formación de productos de oxidación, por ejemplo la oxidación de la pirita (FeS_2) con xantato en la superficie del mineral formándose dixantogenato (Kelly, 1990).

Espumantes.

Son agentes tensoactivos cuyo principal objetivo es aumentar la superficie de contacto del aire con el mineral, mediante el suministro de burbujas necesarias, que favorecen la adhesión del aire a las partículas hidrofóbicas.

Estos compuestos reducen ligeramente la energía superficial de la interfase agua-aire, provocando estabilidad a la espuma durante el proceso de flotación y favoreciendo la adhesión de la partícula a la burbuja. Esta disminución se debe a

que las moléculas del espumante tienen menor atracción por el agua que la que se presentan entre las moléculas de esta última sustancia.

Los espumantes son moléculas heteropolares, con una parte no polar y otra polar. El grupo polar, generalmente (OH), se encuentra inmerso en la solución acuosa (parte hidrofílica) ya que se forman puentes de hidrógeno, mientras la parte no polar de la cadena del hidrocarburo se orienta hacia la fase gaseosa. Por lo tanto, el espumante lleva a cabo la creación de la capa de espuma en la parte superior de la columna de flotación y también da al colector acción para reducir el tiempo de adherirse a la burbuja de aire al sólido hidrofóbico.

Principales características de un espumante

El espumante debe de ser soluble en el agua debido a que las dosis de adición son más fáciles de controlar.

La estabilidad de la espuma debe ser tal, que los minerales puedan ser removidos de la columna sin un alto porcentaje de pérdida, pero que permita liberar a los minerales en operaciones posteriores. Esta última característica es muy importante cuando se realiza una flotación directa y no una inversa, como es el caso del proceso que va implantar la empresa en estudio.

Asimismo, la selectividad del espumante debe permitir que se logre una alta eficiencia en la recuperación del mineral, reduciendo al mínimo la cantidad de ganga que se arrastra durante el proceso. La estabilidad de un espumante es inversamente proporcional a su selectividad.

La característica más importante de la burbuja para que el arrastre sea eficiente, es que sea pequeña debido a que tiende a tener mayor área superficial con un mínimo de volumen de aire. No obstante, el tamaño no debe ser demasiado pequeño ya que las burbujas pueden colapsarse y no poder acarrear las partículas del mineral de alta densidad (Crozier, 1991).

Cuadro 7. Espumantes para flotación

Compuesto	Adición (lb/T)
Aceite de pino (Terpinol)	0.01-0.31
Ácido Cresílico (Xileno)	0.01-0.36
Metil Isobutil Carbinol (MIBC)	0.005-0.5
Poliglicoles	0.007-0.26

Los alcoholes y compuestos afines, tales como los éteres de glicol, tienen gran utilidad como espumante debido a su gran incapacidad para adsorberse sobre las partículas del mineral, ya que en el caso de que se adsorban en el mineral, las propiedades del colector se ven disminuidas (Kelly, 1990)

Agentes auxiliares

Son agentes químicos, en su mayoría inorgánicos que modifican las características de la superficie de la partícula para facilitar su precipitación (deprimir) o mantener en suspensión alguna especie en particular. Otra de las funciones de estos compuestos consiste, generalmente, en regular ciertas condiciones en el proceso como el pH, la concentración de agentes reductores u oxidantes, y aditivos coloidales y poliméricos.

A continuación se describen los agentes químicos de flotación de acuerdo al tipo de interfase en que éstos se concentran:

a) interfase agua-mineral o que interfieren en la misma. A esta categoría pertenecen los colectores y algunos agentes modificadores, como los xantatos, que por los enlaces que forman se acumulan en la superficie del sólido.

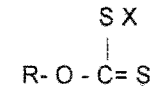
b) interfase agua-aire. En esta parte se concentran los espumantes, cuyos compuestos generalmente no son analizados cuándo se evalúan las aguas residuales

Cuadro 8. Agentes auxiliares para flotación

Compuesto	Área de uso
Carbonato de calcio	Regulador de pH, depresor y activador
Silicato de sodio	Dispersante y depresor para ganga silicosa
Dicromato de sodio	Depresor de galena
Cianuro de sodio	Depresor de metales sulfurados
Sulfato de sodio	Depresor de sulfuros
Carbonato de sodio	Regulador de pH y dispersante
Dióxido de azufre	Depresor para esfalerita
Ácido sulfúrico	Regulador de pH

3.2.1 Propiedades y aplicación de los xantatos.

El nombre de los xantatos proviene de la palabra griega "xanthos" que significa amarillo, ya que algunos de estos compuestos presentan este color. Los xantatos son sales de metales alcalinos de monoalquil ésteres de los ácidos ditiocarbónicos. Su fórmula estructural es la siguiente:



R = es una cadena alquílica formada por carbono e hidrógeno
X= es un contraion, principalmente sodio o potasio

Los xantatos son sustancias cristalinas con un olor característico, el cual se debe a la presencia de una ínfima cantidad de mercaptanos. Sus colores van desde blanco hasta amarillo. Cuando los xantatos se calientan, se descomponen en: sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, mercaptanos, sulfuros y disulfuros orgánicos. Son solubles en agua, acetona, alcoholes, cetonas de bajo peso molecular y acetonitrilo e insolubles en hidrocarburos, éter y otros disolventes no polares (Dundlenhov, 1980).

Los xantatos son ácidos relativamente fuertes (pKa = 9), por lo que en medios neutros y básicos se encuentra en su forma iónica. Cuando los xantatos solubles se encuentran en un ambiente rico en especies oxidantes como iones metálicos (por ejemplo, Fe III o Cu II), u oxígeno, el xantato pierde electrones y pasa a dixantogenato ($E_{o\ xantato/dixantogenato}$= 0.13V) (Weiss, 1985):

$$2\,X^- + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \rightarrow X_2 + 2\,OH^-$$

$$2\,X^- + Cu^{2+} \rightarrow CuX(s) + \tfrac{1}{2}\,(X_2)$$

$$2\,X^- + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + (X_2)$$

A nivel industrial los xantatos son preparados utilizando el alcohol correspondiente, disulfuro de carbono e hidróxido del metal alcalino según las siguientes reacciones:

$$R\text{-}OH + NaOH \rightarrow R\text{-}O\text{-}Na + H_2O$$

$$R\text{-}O\text{-}Na + CS_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}C(=S)\text{-}S\text{-}Na$$

Existen diversas presentaciones comerciales de los xantatos, ya que se pueden adquirir como polvo, *pellet* o en solución. La pureza del producto sólido varía del 60 al 90%, ya que dependiendo del estándar del fabricante, y de las condiciones de empaque y almacenaje, contienen diferentes concentraciones de impurezas.

Los residuos contaminantes proceden de las sustancias que no reaccionaron durante la preparación del xantato, de su oxidación por el aire o dióxido de carbono y de su hidrólisis con la humedad del ambiente. Cuando se almacenan durante periodos prolongados, los xantatos se oxidan y producen alguno o varios de los siguientes compuestos: sulfuros, sulfitos, sulfatos de sodio, y dixantogenatos (Harris, 1987).

Los xantatos comerciales se purifican mediante las siguientes operaciones sucesivas: disolución de xantato en acetona, filtración para eliminar las impurezas

sólidas, adición de éter para precipitar al xantato y un filtrado final para recuperar el xantato sólido purificado (Pomianoski, 1963).

Desde su descubrimiento en 1822 hasta principios de siglo, a los xantatos se les consideraba simplemente como una "curiosidad de laboratorio", ya que en esas épocas no tenían ninguna aplicación práctica. No obstante, en los inicios de este siglo se empiezan a encontrar aplicaciones importantes, como su uso para la cura y vulcanización del hule y como fungicida en la agricultura; por lo que, consecuentemente, se inicia su producción a escala industrial.

Actualmente, sus usos son muy diversos ya que se utilizan para preparar el xantato de celulosa que es un intermediario en la preparación de rayón, como agente colector en minería y como agente coordinante para eliminar metales pesados en las aguas residuales, aunque debido al riesgo que presenta este método, relacionado con su toxicidad, se está dejando de utilizar (Block, 1986, 1991 y 1992).

El amplio uso de los xantatos en la minería se debe a Cornelius Keller, quien en 1923 descubrió que los xantatos funcionan como agentes colectores de sulfuros de metales pesados en los procesos de flotación (entre otros, cobre, níquel, plomo, hierro, plata, oro y arsénico). Cabe mencionar que antes de que Keller descubriera esta aplicación, ya se conocían otros colectores orgánicos, pero los xantatos resultaron ser los primeros colectores orgánicos que presentaban alta solubilidad en el agua (Harris, 1987).

De acuerdo a Harris (1987), en 1980 se consumieron en todo el mundo 52'000 toneladas de xantato; mientras que Xu (1991), indica que en la flotación se utilizaron más de 11'000 toneladas, de las cuales el 40 % correspondió a xantato isopropílico de sodio, 15 % al secbutílico, 35 % al etílico de sodio y el 10% al amílico de potasio. En México, en 1995 se importaron 20'972 toneladas de xantato amílico de potasio y se produjeron en el país 3 500 toneladas (SECOFI, 1995).

3.2.2 Reacción de los xantatos y sus derivados en la flotación de pirita.

Cuando se mezcla el xantato con la pulpa de flotación, una parte reacciona a través del azufre con el hierro y es adsorbida por el mineral pirita, pasando a formar parte de la fase sólida; mientras que la otra sección de la cadena queda en solución donde forma, de acuerdo a las condiciones del medio, alguno o varios de los compuestos indicados en el Cuadro 9.

El porcentaje de recuperación en la flotación aumenta de acuerdo al peso molecular de la cadena alquílica del xantato, pero en la misma forma disminuye la selectividad del compuesto que flota (Harris, 1987). La densidad de adsorción

(grado de recuperación) es menor para xantatos de mayor peso molecular (Wang, 1991).

En la adsorción del xantato sobre la pirita interfiere el tamaño de la cadena, si la cadena contiene pocos átomos de carbono la flotación se produce a pH por debajo de 8, pero en xantatos con cadena de doce carbonos la adsorción puede ocurrir inclusive a pH por arriba de 12 (Fuerstenau, 1990).

La formación y permanencia de estas sustancias dependen de factores cinéticos y termodinámicos. La mejor técnica de análisis para identificar y cuantificar los xantatos es por espectrofotometría de U.V. Los valores de las longitudes de onda a las cuales absorben los grupos típicos de cada compuesto se presentan en el Cuadro 10.

Cuadro 9. Especies solubles que forma el xantato en la flotación (interfase sólido-solución)

ESPECIE	FÓRMULA
XANTATO	$(ROCSS^-)$
DIXANTOGENATO	$(ROCSS)_2$
PERXANTATO	$(ROCSSO^-)$
MONOTIOCARBONATO	$(ROCSO^-)$

Se ha observado que a la longitud de onda de 226 nm se genera una señal muy intensa que corresponde a una o varias de las siguientes especies: xantato, monotiocarbonato, perxantato y dixantogenato residual.

Reacciones del ion xantato (X^-)

El ion xantato reacciona en solución, principalmente, a través de los siguientes mecanismos

- adsorción física en precipitados.
- adsorción química en sólidos y minerales con subsecuentes cambios a otras especies químicas.
- reacción con precipitados (sulfatos, tiosulfatos, hidróxidos, etc.).
- reacción con iones metálicos.

El ion xantato se puede formar y solubilizar a través de los siguientes mecanismos:

- desorción física de xantatos en los minerales por sustitución de OH^- y S^{2-}.

- descomposición del dixantogenato por nucleófilos.
- descomposición de los xantatos metálicos con OH^- o S^{2-}.

La concentración de los xantatos en solución depende de diversos factores principalmente de los siguientes (Jones, 1984):

- la eficiencia de la planta.
- la naturaleza química de la pulpa de flotación.
- los cambios graduales del mineral.
- los cambios en las condiciones de operación.
- la concentración del xantato residual en el agua de recirculación.

Cuadro 10. Longitudes de onda de absorción de las especies de xantatos

ESPECIE	FÓRMULA	LONGITUD DE ONDA (nm)
XANTATO	$(ROCSS^-)$	**301** y 226
DIXANTOGENATO	$(ROCSS)_2$	**238**, 283
PERXANTATO	$(ROCSSO^-)$	**216 y 348**
MONOTIOCARBONATO	$(ROCSO^-)$	222

(*) Los valores escritos en letras "negritas" indican las principales bandas de absorción

Reacciones del dixantogenato (X_2)

La formación de dixantogenato es importante en la flotación de la galena y la pirita. Sin embargo, la cuantificación de los dixantogenatos en condiciones a nivel industrial es muy complicado, principalmente por las siguientes razones:

Su solubilidad es baja (aumenta en presencia de alcoholes) y forma varios compuestos en el agua. Cuando la concentración de dixantogenato es mayor a 3 mg/L, podría formar una suspensión, ya que sólo el isopropil dixantogenato es sólido (p.f. 58.8 °C).

Cuando se usa para la flotación una mezcla de xantatos, es probable que se formen compuestos de dixantogenato asimétricos (las cadenas alquílicas son diferentes). Las propiedades físicas dependen del compuesto que se forma, por ejemplo, los dixantogenatos etílico e isopropílico son sólidos, pero a partir de cuatro carbonos ya son líquidos (Jones, 1983).

- El dixantogenato es un producto de la oxidación del xantato. En la pulpa de flotación de acuerdo con Jones (1983, 1984) se produce, por oxidación electroquímica

Dada la gran dificultad que presentan su identificación y cuantificación no se han obtenido muchos valores del dixantogenato en forma residual; no obstante, entre las pocas mediciones se encuentran concentraciones mayores de 1 mg/L (ppm) estas concentraciones fueron obtenidas bajo condiciones normales de operación. (Jones, 1984).

Además, han determinado que estos compuestos no son estables en las condiciones que existen en la pulpa de flotación, por ejemplo el alquil dixantogenato se descompone en solución acuosa por la acción de los agentes nucleofílicos presentes (Jones, 1991).

Reacciones de los perxantatos (ROCSSO$^-$)

Los perxantatos, generalmente, se forman, -ya sea en el laboratorio o en planta-, mediante la oxidación de una solución alcalina de xantato con peróxido de hidrógeno:

$$ROCSS^- + H_2O_2 \rightarrow ROCSSO^- + H_2O$$

En el laboratorio los agentes iónicos oxidantes lo transforman a alcohol y tiosulfato (Jones, 1984).
Dos grupos de investigadores (Jones, 1978 y Kirbitova, 1981) han demostrado que durante la flotación, a pH 6.5, se producen perxantatos, los perxantatos son razonablemente estables en el intervalo de pH de 2 a 11.

Se plantea que el agua oxigenada (H_2O_2), que es considerada como el agente oxidante más probable, se forma durante la flotación de sulfuros mediante la reducción electrolítica del oxígeno adsorbido en la superficie de la pirita. Además de la oxidación de los xantatos, los perxantatos pueden producirse por:

- La descomposición del dixantogenato (el perxantato es un producto secundario). Se piensa que el peróxido de oxígeno formado por la reacción del dixantogenato reacciona con el xantato como se indica en la anterior reacción.

- La reacción del ion xantato en soluciones que contiene sulfitos y oxígeno.

No se conocen reacciones definidas de descomposición o adsorción del perxantato que sucedan en la pulpa de flotación. Hasta 1984, se había supuesto que era altamente reactivo, ya que no se había podido detectar en las colas del proceso, pero en 1991, Jones logró identificarlo por lo que en la actualidad se considera que no se descompone tan fácilmente.

Reacciones del monotiocarbonato ($ROCSO^-$)

El monotiocarbonato se produce por la degradación de dixantogenato a pH elevado y por la oxidación del xantato con oxígeno según la siguiente reacción:

$$2ROCSS^- + O_2 \rightarrow 2ROCSO^- + 2S^o$$

En soluciones homogéneas esta reacción es muy lenta, no obstante en sistemas heterogéneos que contienen galena o pirita, se ha encontrado que se forma monotiocarbonato en la superficie del mineral.

Los estudios realizados en planta han demostrado que esta especie es inestable y además, debido a las dificultades analíticas para su identificación, hasta el momento ningún investigador ha determinado este compuesto en la pulpa de flotación (Jones, 1984).

Otros compuestos

Se ha informado la formación de otros compuestos de los xantatos como compuestos de coordinación de metales solubles (CuX^+) y complejos aniónicos (NiX^{3-}) (Jones, 1984).

En el proceso de flotación del xantato con la pirita, se producen grandes concentraciones de un compuesto que se forma entre el hierro de la pirita y el xantato, el cual produce un trialquil xantato de hierro (III). Este compuesto tiene tres iones alquilxantato unidos al ion hierro (III), el cual es poco soluble en agua, pero muy soluble en disolventes orgánicos; se descompone lentamente a ion xantato, dixantogenato y disulfuro de carbono, y puede adsorberse químicamente a la pirita. Otro compuesto que se forma a partir del hierro, es el xantato-dihidroxi-alquil-férrico (Valli, 1991).

Especies adsorbidas en la superficie del mineral.

Después de prolongada controversia, en la actualidad se acepta que existen dos mecanismos diferentes mediante los cuales se adsorben los colectores en los minerales sulfurosos. Uno de los mecanismos es químico, y se traduce en la presencia de xantato metálico adsorbido químicamente en la superficie del mineral. El otro método es electroquímico y da un producto de oxidación (dixantogenato si el colector es xantato) que es la especie hidrofóbica adsorbida en la superficie del mineral. El mecanismo de la oxidación electroquímica en la superficie del mineral ocurre hasta cierto grado cuando la adsorción química es el mecanismo principal (Kelly, 1990).

El propil xantato se adsorbe en la pirita en la ausencia de oxígeno formando xantato ferroso que desplaza a los oxhidrilos. La densidad de adsorción (grado de recuperación) es independiente del pH. En presencia de oxígeno la flotación se relaciona con el dixantogenato (Fuerstenau, 1990).

El proceso de flotación inicia cuando se oxida la pirita según lo indican las siguientes reacciones:

$$FeS_2 + OH^- \rightarrow FeS_2(OH)_{ads} + e^-$$

Después el hierro oxidado reacciona en el medio con el xantato formando xantato dihidroxi alquil férrico, el cual rodea la superficie de la pirita y se adsorbe fuertemente a ella, formando una monocapa.

El xantato dihidroxi alquil férrico [$Fe(OH)_2XR$] funciona como contacto entre la pirita y las moléculas del ion xantato, hierro (III) trialquilxantato y el dixantogenato del medio. Se forma a pH entre 6 y 8, no es hidrofóbico, por lo tanto no altera la hidrofobicidad de la pirita al unirse a ésta y permite el cambio de potencial zeta de la superficie de la pirita de negativo a positivo. Si las moléculas de ion xantato y dixantogenato que se unen al xantato dihidroxi alquil férrico se encuentran coadsorbidas, entonces se produce una mejor flotación (Wang, 1991).

La cantidad de dixantogenatos que se forman en el medio es mayor que el xantato dihidroxi alquil férrico, por lo que se adsorbe en varias capas sobre la superficie mediante procesos físicos.

Esta cantidad de dixantogenato adsorbido es independiente del pH en el intervalo de 4.6 a 10.2, y las reacciones que se forman son las siguientes:

$$EX^- \leftrightarrow EX^-_{ads} \leftrightarrow EX_{ads} + e^-$$

$$EX^- \leftrightarrow EX_{ads} + e^-$$

$$EX_{ads} + EX^-_{ads} \leftrightarrow EX_{2ads} + e^-$$

$$2\,EX_{ads} \leftrightarrow EX_{2\,ads}$$

EX= etilxantato

Por su parte, el ion xantato es adsorbido electrostáticamente a la pirita por medio de las siguientes reacciones (Wang, 1991):

$$FeS + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)[S]^+ + H^+ + 2e^-$$

$$Fe(OH)[S]^+ + X^- \leftrightarrow Fe(OH)[S]X$$

$$2\,X^- \leftrightarrow X_2 + 2\,e^-$$

$$Fe(OH)[S]X + X_2 \leftrightarrow Fe(OH)[S]X \leftrightarrow X_2 \text{ (coadsorsión)}$$

3.2.3 Descomposición de los xantatos.

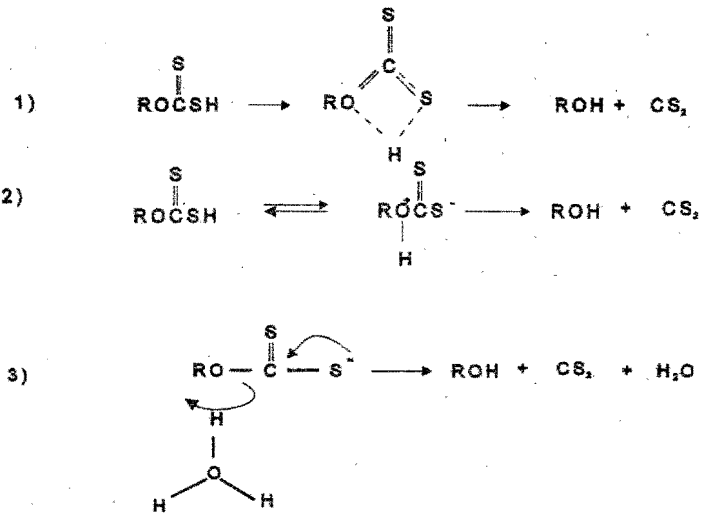
La descomposición del xantato se lleva a cabo por las reacciones de descomposición del xantato a alcohol, y disulfuro de carbono y con la formación de dixantogenato (Pomianowski, 1963).

En medio ácido

A pH ácido el xantato se encuentra en equilibrio con el ácido xántico. En la descomposición el ion xantato pasa a ácido xántico protonado y, posteriormente, se descompone en disulfuro de carbono y en el alcohol correspondiente. A pH mayores de 2 la cinética de descomposición de los alquil xantatos sigue una cinética de primer orden, y la constante es proporcional a la concentración del ácido xántico presente (Millican, 1983; Bunton, 1973 e Iwasaki, 1964).

$$k = k_{HA}[HA] + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}[H_2O]$$

La descomposición del xantato se lleva a cabo por medio de alguno de los tres diferentes mecanismos siguientes.



Por su parte el dixantogenato formado en la solución se descompone en medio ácido a ion xantato y disulfuro de carbono (97 % el disulfuro como producto final). Esta descomposición es mas rápida que la que se produce del xantato al alcohol y al disulfuro de carbono.

En medio básico

El xantato de la solución en medio básico se estabiliza, por lo que la degradación es más lenta. En pruebas realizadas se ha observado que el xantato en solución

a un pH de 6.5 después de ocho días se degrada un 75 %, mientras que a un pH de 10.8 se degrada un 25% (Iwasaki 1958).

El dixantogenato formado en medio básico es mucho mayor que el formado en medio ácido o neutro (Pomianowski, 1963).

En medio alcalino los dos principales caminos de descomposición del etil dixantogenato son:

- El ataque simultáneo del nucleófilo al enlace S-S, que produce ion xantato y peróxido de hidrógeno.

$$(ROCSS)_2 + 2OH^- \rightarrow 2ROCSS^- + H_2O_2$$

$$(ROCSS)_2 + 4\,OH^- \rightarrow 2ROCSO^- + S^o + S_2^- + 2H_2O$$

En medio básico los dixantogenatos reaccionan formando perxantato y monotiocarbonato en diferentes relaciones; a pH de 9.2 se descompone el dixantogenato en mayor cantidad a xantato que en monotiocarbonato y casi no se forma perxantato. A pH menores el dixantogenato se descompone lentamente y el producto principal es xantato (Dautzenberg, 1969).

Control del xantato residual en "planta"

Se ha detectado que las concentraciones del xantato residual en el agua de la flotación se encuentran por arriba de los 10 mg/L. Para el control del xantato residual se utiliza un espectrofotómetro de U.V. y se monitorea en la banda de 301 nm.

El perxantato es la principal especie que se puede encontrar como producto final en los licores de la flotación, ya que se puede formar por varias reacciones. Pueden encontrarse concentraciones de hasta 5 mg/L, aunque este valor varía con el tipo de mineral que se utilice pudiendo no existir. Este compuesto no presenta propiedades colectoras y se puede detectar por espectroscopia de U.V. a 348 nm en soluciones alcalinas, ya que su análisis es dependiente del pH, pero también se puede detectar por cromatografía iónica (Jones, 1991).

Actualmente, se está utilizando en algunas minas del mundo la cromatografía iónica que permite leer hasta 8 especies de xantato por muestra (Barnes, 1988), la cromatografía iónica con detector de U.V. o amperométrico es muy útil (Palsson 1989). Otro método usado es el del electrodo de ion selectivo de xantato fabricado con PVC; no obstante este método, en ocasiones puede no ser muy preciso.

Las mediciones del xantato en un flujo continuo han demostrado que se presenta una gran variación en las lecturas, tanto de lugar de toma de muestra como de

materia prima utilizada. Estas variaciones se deben a que cada mineral requiere diferente cantidad de xantato y a la cantidad de xantato residual útil que pueda encontrarse en el agua de recirculación. Por lo anterior, es recomendable monitorear el xantato residual en el agua de recirculación antes de volverla a utilizar en el proceso.

3.2.4 Toxicidad.

Conceptos generales

En los sistemas acuáticos se observó que el xantato no fue fatal para peces a una exposición corta de una concentración de 10 mg/L de xantatos, pero con tiempos de exposición prolongados la concentración letal fue de 0.1 mg/L.

Una vez que ha entrado el xantato etílico de potasio a un cuerpo de agua, su toxicidad varía conforme pasa el tiempo, según estudios realizados en la *Daphnia magna* (Solski, 1988).

Cuadro 11 Variación de las dosis del xantato etílico después de su entrada en un cuerpo de agua

dosis/día	0	1	5	8
Límite *	1.2	0.9	1.6	2.1
Umbral **	1.6	1.2	2.1	2.7
Letal media ***	3.6	4.2	5.0	7.0

* Dosis límite: dosis máxima a la cual no se presentan efectos tóxicos
** Dosis umbral: dosis a la que se empiezan a presentar efectos tóxicos
*** Dosis letal media: dosis a la cual se muere el 50% de la población

Se encontró que la concentración umbral del los xantatos de potasio (a la cual no se empiezan a notar los efectos tóxicos) es de 0.1 mg/L para el xantato isoamílico. Los efectos que produce por intoxicación crónica en los peces son alteraciones en los tejidos ya que ocurren reacciones de óxido-reducción, y por cambios patológicos en hígado, riñón, estómago y sistema nervioso central. (Solski, 1988) En un tiempo de exposición de 96 horas los resultados indican que la dosis letal media (DL_{50}) para los peces es la siguiente:

Cuadro 12. Comparación de la dosis letal media entre dos compuestos de xantato

Compuesto	DL_{50} mg/L
xantato etílico de sodio	14 - 16
xantato amílico de potasio	70 - 75

En el siguiente cuadro se indican las dosis letales medias para las truchas arcoiris.

Cuadro 13. Dosis letales medias para la trucha arcoiris

Compuesto	DL_{50} mg/L
xantato etílico de sodio	0.17 mg/L
xantato amílico de potasio	1.0 mg/L

(Fuerstenau, 1980).

En la actualidad, en algunas plantas de tratamiento y en cuerpos de agua contaminados por metales pesados, se ha utilizado al xantato como agente acomplejante para metales pesados como el cadmio, plomo y cromo.

El xantato forma con estos metales complejos no polares, hidrofóbicos que penetran rápidamente a través de las branquias de los peces y facilita el movimiento de los metales a través de las membranas biológicas. Es decir, aumenta la biodisponibilidad de estos metales pesados en los medios acuáticos, siendo los valores umbrales proporcionales a la constante de estabilidad del compuesto (Block 1986 y 1992, Tare 1992).

Xantato Amílico de Potasio

Toxicidad en animales de sangre caliente:

El xantato amílico de potasio -se considera poco tóxico para los animales de sangre caliente (DL_{50} oral rata 400 - 700 mg/kg peso) (Sax, 1992).

El xantato amílico de potasio al ingerirse es atacado por el ácido del estómago produciendo alcohol amílico y disulfuro de carbono, los cuales son tóxicos y pueden causar envenenamiento. No obstante, de acuerdo a VCH (1991) no se ha estudiado el efecto del alcohol isoamílico y del disulfuro de carbono que se forman al degradarse el xantato amílico.

Por inhalación de aerosoles de xantato amílico a concentraciones de 23 mg/m^3 no se observaron afectaciones en ratones, conejos y cobayos. En perros se observó que el xantato inhalado produce daño en el hígado.

Cuadro 14. Datos toxicólogos del xantato amílico de potasio en diferentes especies

ANIMAL	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	DOSIS LETAL mg/L
Trucha	28 días	DL_{100} 1
Salmón	4 días	DL_{50} 11
Daphnia magna	96 horas	DL_{50} 0.1 - 1
Alga *(Monoraphidium griffithii)*	72 horas	DL_{50} 0.1
Thiobacillus ferrooxidans		DL_{25} 250

DL_{50} = dosis letal del 50 % de la población estudiada
DL_{100}= dosis letal del 100 % de la población estudiada
(Tomado de Behret, 1992)

El tiempo de vida media del xantato es menor mientras más larga es la cadena alquílica. En los medios acuáticos se encontró que el xantato al descomponerse aumenta la concentración de bióxido de carbono disuelto en el agua, tardando su descomposición varios días (Xu, 1991).

Los xantatos también afectan a las plantas acuáticas disminuyendo la cantidad de hojas y la longitud de la raíz. A la *Daphnia magna* (pulga de agua utilizada en el análisis biológico de los residuos peligrosos) le causa inmovilización a una DL_{50} de 0.1 a 1 mg/kg.

Los análisis de los efectos de los xantatos en los medios acuáticos han demostrado que causan una considerable reducción tanto en el contenido de clorofila de las algas del plancton, como en la concentración de oxígeno del agua y en las poblaciones del fitoplancton, siendo clasificados como contaminantes dañinos para los microorganismos (Xu, 1991).

Asimismo pueden ocurrir omportantes intoxicaciones por derrames accidentales de los efluentes de las industrias mineras, por lo que se recomienda un tratamiento previo a las aguas residuales (Fuerstenau, 1990).

Por lo tanto, se consideró que la concentración máxima permisible en cuerpos de agua del xantato isoamílico de potasio debe ser de 0.005 mg/L (Trofimovich, 1976).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MÉTODO DE ANÁLISIS DEL XANTATO.

Para el análisis del xantato amílico de potasio se seleccionó el método denominado espectrofotometría de ultravioleta (U.V.) ya que es muy utilizado por su sencillez y sensibilidad (Pomianowski, 1963). Se utilizó un equipo marca Hewlett Packard HP 8452A de arreglo de diodos[5].

El primer paso de la estandarización del método consistió en la determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia, para lo cual se preparó una solución de 4 ppm de xantato purificado en agua destilada y una segunda solución de xantato industrial en agua de proceso a la misma concentración,. Estas soluciones presentaron un pH de 7; se realizó un barrido en el intervalo de longitudes de onda de 190 a 400 nm, que abarca todos los valores de absorción del xantato y sus posibles productos de descomposición, incluyendo al disulfuro de carbono, (Cuadro 15). Las máximas absorbancias se determinaron en 226 y 300 nm (figura 5).

Cuadro 15. Principales especies y sus longitudes de absorción en el espectro del xantato

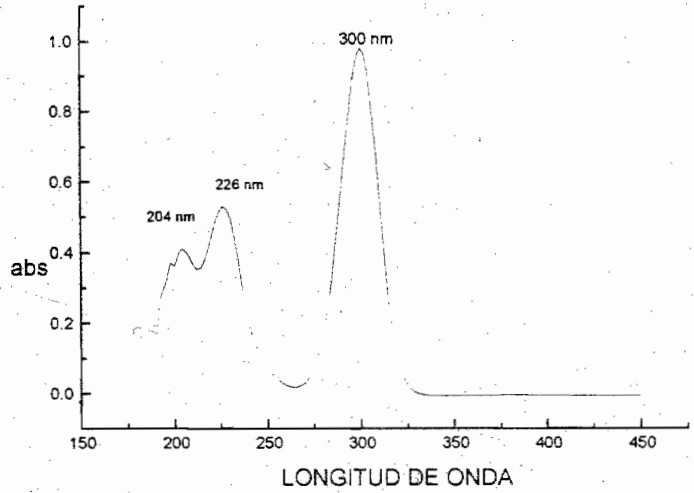
Longitud de onda	compuesto
204 nm	disulfuro de carbono CS_2
226 nm	mezcla de especies de xantato (incluyendo productos de descomposición)
300 nm	ion xantato $ROCSS^-$

Purificación del xantato

El xantato se purificó por la técnica de "par de disolventes", la cual consiste en disolver el xantato en acetona, para obtener una solución homogénea que se calienta en baño María y, posteriormente, precipitar el xantato con éter. La recristalización resultaba muy lenta, por lo cual se aceleró el proceso por medio del enfriamiento con hielo. Como producto final se obtuvieron unos cristales de color amarillo claro, cuyo espectro de U.V. se muestra en la figura 5.

[5] Este equipo fue proporcionado por la Dra. Martha Sosa del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la la UNAM

Figura 5. Espectro de absorción en la región de U.V. del xantato



4.2 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL XANTATO (LABORATORIO).

Curvas de calibración.

Se realizaron las curvas de calibración del xantato y polipropilenglicol grado reactivo e industrial en agua destilada y de proceso respectivamente para simular las condiciones de ideales y reales de operación (Figuras 6 y 7). La relación entre el xantato y el polipropilenglicol se fijó de acuerdo con la relación que se planea utilizar durante la operación a nivel industrial (35:60).

Las soluciones de xantato se prepararon a partir de una solución concentrada de $1x10^{-2}$ M para posteriormente diluir a concentraciones de 1×10^{-5}, 2×10^{-5}, $4x\ 10^{-5}$, 5×10^{-5}, 6×10^{-5}, 8×10^{-5} y 1×10^{-4} M. con el propilenglicol puro (PG) o polipropilenglicol (PPG) grado comercial.

La concentración de propilenglicol (PG) y polipropilenglicol (PPG) se determinó a partir de la relación entre el xantato y el espumante según las condiciones de operación a nivel industria ($35_{xantato}$:60_{PPG}). Esta relación corresponde a nivel de laboratorio de 0.01637 g o 0.0158 mL de PPG y a una concentración inicial de 2.15×10^{-4} M de xantato.

Figura 6. Curva de calibración de xantato puro en agua destilada y PG grado Q.P.

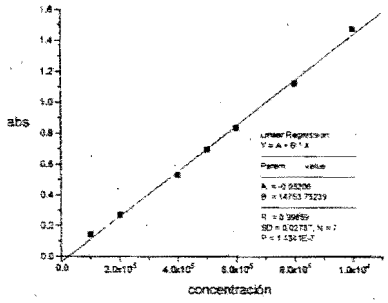
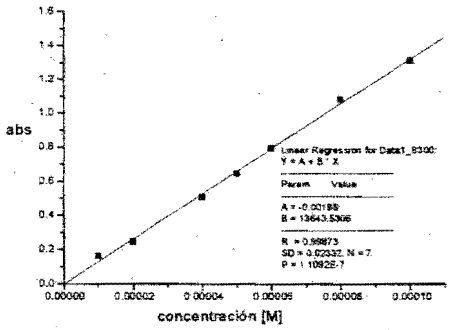


Figura 7. Curva de calibración de xantato industrial en agua de proceso con PPG a 300 nm



4.3 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN (CELDA Y COLUMNA)

Con el objeto de poder realizar un balance de xantato residual a nivel industrial se llevó a cabo la simulación del proceso de flotación a nivel piloto en el laboratorio de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Se realizaron dos tipos de experimentos: uno en el que se simuló el proceso de flotación en una celda tipo "Denver" y otro, en que se utilizó una columna de flotación. En ambos experimentos se mantuvo la relación entre reactivos y el mineral que es similar a las condiciones de operación a nivel industrial.

En el primer experimento se mezcló el mineral con el agua de proceso (40% de sólidos) en una celda tipo "Denver" durante 10 minutos. Se adicionó el xantato

agitando durante 3 minutos y, posteriormente, se agregó el espumante (PPG). Después de dos minutos se inició la inyección de aire a la mezcla y se continuó agitando durante 15 minutos. Durante este lapso se recolectaron espumas (desecho) en un frasco de polietileno de 250 mL. Al terminar se dejó que se sedimentaran las colas (concentrado) y se tomó una muestra del licor de flotación del mismo volumen que las espumas.

En el segundo experimento se utilizó la misma celda Denver pero eliminando la inyección de aire, se usó esta celda para poder mantener en agitación constante a la pulpa. Al cabo de 15 minutos de acondicionamiento se bombeó a la columna de flotación de una capacidad de 33 L, en donde se inyectó aire por la parte inferior de la columna. Las muestras de espuma y colas se colectaron durante 36 minutos de flotación. Durante este tiempo se observaron fluctuaciones ligeras en la cama de espuma, - donde se encontraba el xantato adsorbido a la pirita-, y a nivel de la interfase.

Las muestras de espuma y colas de ambas pruebas se dejaron en reposo con el fin de que las partículas de sólidos se decantaran. Posteriormente, se filtraron en papel Millipore (0.22 μm) para eliminar las lamas presentes que pudieran interferir en las lecturas. Una vez obtenidas las soluciones se prepararon muestras para la lectura del xantato en el espectrofotómetro de U.V., bajo condiciones de neutralidad a una longitud de onda de 300 nm.

Cuadro 16. Condiciones de flotación

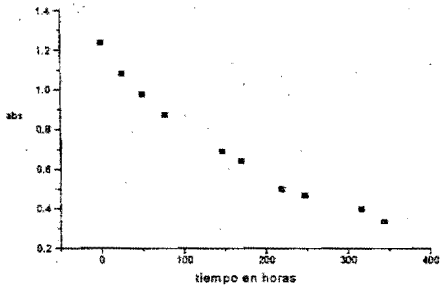
Reactivo	Condiciones de flotación nivel industrial	Condiciones de flotación Celda Denver	Condiciones de flotación columna
Agua	620 T/h	4.4 L	33.00 L
Xantato	35 g/T	0.102 g	0.315 g
Polipropilenglicol	60 g/T	0.190 mL	0.587 mL
Mineral	387 T/h	2.9 kg	9 kg

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevó a cabo el estudio cinético del proceso de degradación del xantato purificado con propilenglicol[6] Q.P. (PG) disuelto en agua destilada con el fin de determinar el tiempo de degradación en condiciones "ideales" (figura 8).

[6] Se utilizo propilenglicol debido a que no se comercializa polipropilenglicol puro, este experimento se realizó para ver el comportamiento puro.

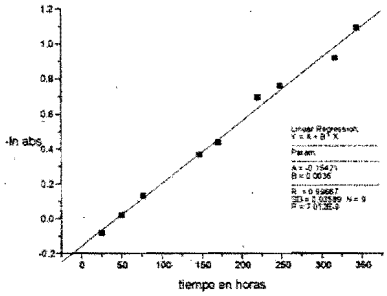
Figura 8. Cinética de degradación del xantato purificado en agua destilada con PG a 300 nm



La gráfica que se obtuvo del xantato en condiciones ideales corresponde a una cinética de primer orden, análogamente con lo informado en la bibliografía. (Iwasaki, 1964, Jones, 1983 y Pomianoswki, 1964).

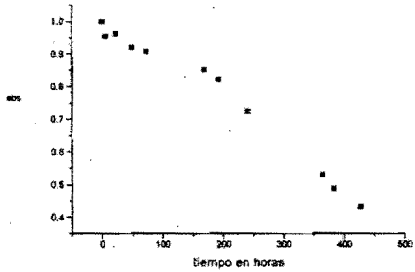
Para poder determinar el tiempo de vida media del xantato, se graficó el menos logaritmo natural (-ln) de las absorbancias contra el tiempo, lo quel da una pendiente correspondiendo a la constante de degradación y un tiempo de vida media de 9.43 días. (Figura 9).

Figura 9. Logaritmo natural de la absorbancia vs tiempo (xantato purificado en agua destilada con PG a 300 nm)



En el modelo de experimentación empleado que simula las condiciones de operación a nivel industrial, se empleó PPG y xantato ambos grado comercial así como agua de proceso. La cinética de degradación que se obtiene es más compleja debido a la reacciones de los iones presentes en el agua con el xantato. (figura 10).

Figura 10. Cambio en la absorbancia en función del tiempo del xantato comercial en agua de proceso con PPG comercial a 300 nm

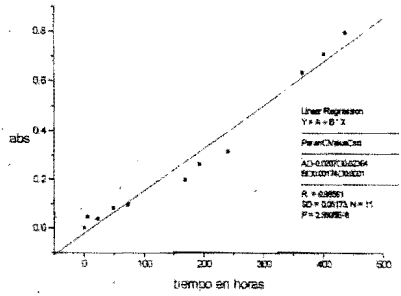


El proceso de descomposición del xantato industrial en condiciones de operación se puede considerar como cinética de primer orden. En la figura 11 se grafica el -ln de la absorbancia en función del tiempo, en la cual la pendiente corresponde a la constante y tiene un valor de 0.00174 hr^{-1}, con un tiempo de vida media de 16.6 días y un porcentaje de degradación del 3.012 % por día.

Esta cinética de degradación corresponde con la reportada en la literatura, la cual indica un porciento de degradación de 3% diario del xantato industrial (Harris, 1987).

Después de 333.33 horas (≈16 días), aparecía una clara señal a 344 nm. Esta señal desapareció 24 horas después (≈17 días), por lo que puede corresponder a alguna especie de perxantato, ya que el valor de absorbancia de esta especie concuerda con los datos obtenidos experimentalmente y además de acuerdo con la literatura, es inestable.

Figura 11. Logaritmo de la absorción vs tiempo (xantato industrial en agua de proceso con PPG, a 300 nm)



La determinación del xantato se realizó inmediatamente después de terminar el experimento de flotación y se continuó durante 500 horas (aproximadamente 20 días), manteniendo las muestras en contacto con el aire a temperatura ambiente. Los espectros de absorción de las pruebas en celda y en columna se muestran en las figuras 12 y 13 respectivamente. Las flotaciones realizadas por columna presentaron el mismo espectro que las que se llevaron a cabo en la celda Denver.

Se analizó la degradación del xantato en las muestras de espumas y colas procedentes de la celda Denver y de la columna de flotación. Las concentraciones de xantato residual, en espumas y colas se presentan en el Cuadro 17. Se observa que la adsorción del xantato en el mineral fue más eficiente en la columna que en la celda.

Cuadro 17. Concentraciones de xantato residual en espumas y colas obtenidas en la flotación

Reactivo	Celda Denver mg/L(ppm)	Columna mg/L(ppm)
xantato en espumas	0.22	0.177
xantato en colas	0.19	0.148

Con estos datos se realizó un balance de xantato y se determinó la posible distribución del xantato en los diferentes efluentes del proceso a nivel industrial (Apéndice).

Figura 12. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en Celda Denver)

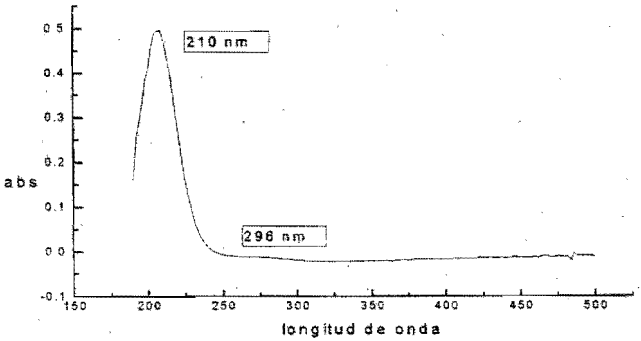
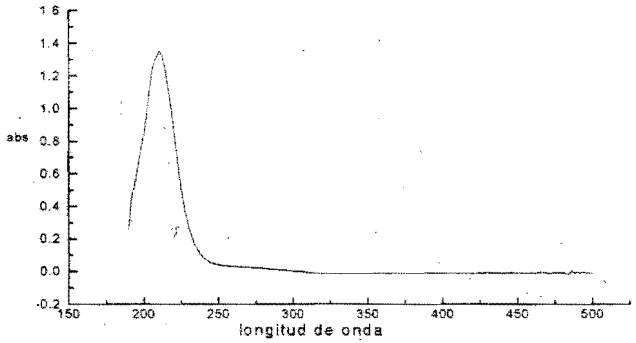


Figura 13. Espectro de absorción de U.V. del xantato (flotación en columna)



Las Figuras 14 y 15 muestran las cinéticas de degradación del xantato en espumas y colas realizadas en celda tipo Denver.

Figura 14. Cambio de absorbancia del xantato residual en espumas flotación en la Celda Denver (300 nm)

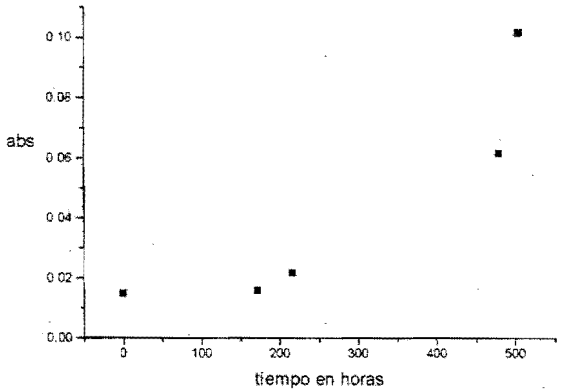


Figura 15. Cambio de absorbancia del xantato residual en colas flotación Celda Denver (300 nm)

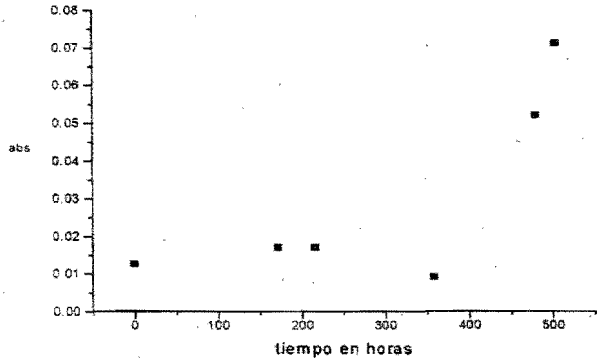


Figura 16. Cambio de absorbancia del xantato residual en espumas flotación en columna (300 nm)

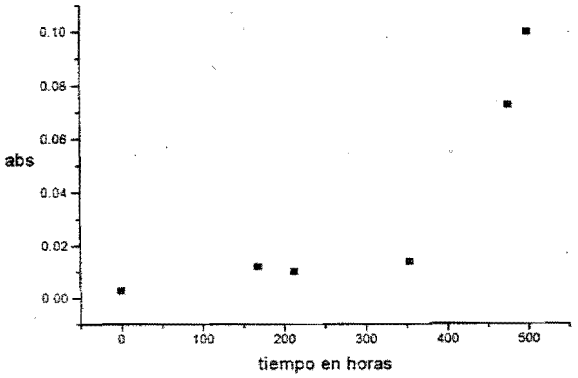
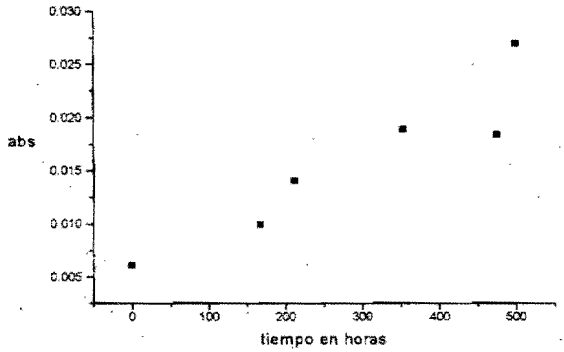


Figura 17. Cambio de absorbancia del xantato residual en colas flotación en columna (300 nm)



Los espectros de las cinéticas de los licores de colas y espumas de la flotación en celda (figura 14 y 15) y columna (Figuras 16 y 17) de ambos experimentos fueron muy parecidos. En ambos casos conforme pasaba el tiempo aumentaba la absorbancia de la lectura de la solución, lo que indica la posible formación de uno o varios compuestos derivados que absorben en la misma región que los xantatos.

En todas las pruebas de flotación realizadas, los valores de absorbancia en 300 nm la señal del xantato tiende a incrementarse con el tiempo, lo que conforma una robusta evidencia de que en todos los casos se forman nuevos compuestos que absorben en la misma longitud del xantato (300 nm).

5. Conclusiones y recomendaciones

- La reacción de descomposición del xantato purificado, adicionado con propilenglicol grado Q.P. en agua destilada a pH=7, corresponde a un proceso de primer orden (r = 0.98). El tiempo de vida media en estas condiciones corresponde a 9.43 días

- En condiciones similares a las de operación a nivel industrial (xantato comercial y agua de proceso), disminuye la linealidad (r = 0.97). No obstante esta diferencia no es importante, por lo cual se consideró a esta reacción en agua de proceso y a pH=7, como un proceso de degradación que sigue una ley de primer orden. Su tiempo de vida media es de 16.6 días.

- De acuerdo con la información documental, los compuestos de degradación del xantato que preferentemente se forman a pH básico son: dixantogenato, perxantato y monotiocarbonato. Ninguno de los valores máximos de absorbancia de estos compuestos se detectaron en los experimentos a nivel laboratorio ni en la simulación de la flotación, a excepción de la señal que se detectó después de 333.33 horas y que se asignó al perxantato.

- Durante la flotación realizada a nivel piloto, el xantato preferentemente se adsorbe a los sulfuros sólidos (99.467%) y solamente queda como residual ≈0.533%

- Extrapolando los datos a nivel industrial, el xantato es en su mayor parte adsorbido por los sulfuros (sólidos), durante la operación de flotación, quedará mayormente en la fase sólida de la presa de jales (99.5%). El xantato no adsorbido (residual), quedará en la fase soluble de la presa de jales (0.18 %) o mezclado con el concentrado que se envía a la planta de peletizado (0.35 %).

- El xantato residual (0.266 mg/L) presente en las espumas a nivel industrial, durante el trayecto hacia la presa de jales, se diluirá con los efluentes de las colas de la concentración magnética y con agua del espesador, por lo que su concentración alcanzará valores hasta de 0.002 mg/L o aún menores; pues puede ser adsorbido parcialmente por los sulfuros que contienen las colas de concentración magnética.

- Las bajas concentraciones de xantato que se esperan en la presa de jales se deben a que la flotación solamente se aplicará a los concentrados magnéticos con altos niveles de sulfuros y la cantidad de xantato utilizada por tonelada de mineral total procesado es muy baja (35 g/ton). Por lo tanto, el efecto de dilución es el principal factor que evitará cualquier problema de toxicidad del xantato en la presa de jales.

- Los datos sobre la partición del xantato pueden extrapolarse para las condiciones que prevalecerán durante la operación de flotación, siempre que la relación del mineral respecto a la adición de xantato sea la misma que la utilizada durante estos experimentos y la afinidad de la calidad del mineral sea comparable.

- La planta de peletizado va a recibir únicamente el xantato residual que está presente en el concentrado (suspensión). La concentración promedio obtenida en el balance a nivel industrial fue de 0.09 mg/L.

- La concentración final de xantato residual que llegará al cuerpo de agua que recibe en forma final al efluente de la planta de peletizado es de aproximadamente 0.07 mg/L.

- Con base en los resultados de este estudio la eliminación de los sulfuros en la mina con la implantación de un proceso de flotación resulta altamente benéfica pues disminuirá las emisiones de SO_2 de la planta de peletizado, ya que el contenido de azufre que llega con el mineral se reduciría de 1.4% hasta menos de 0.2 % de azufre en promedio.

- Se recomienda que el pH de la presa de jales no disminuya de 7 ya que a valores menores se favorece el desarrollo de microorganismos (*Thiobacilos*) que forman ácido sulfúrico, para lo cual basta con adicionar minerales básicos que existen en la zona (calcitas).

- Se recomienda establecer un experimento para evaluar la velocidad de degradación del xantato en concentraciones menores o iguales a 0.09 mg/L bajo la condiciones que prevalecen en las lagunas que reciben los efluentes de la planta de peletizado.

- En caso de que la velocidad de degradación no asegure una calidad de agua adecuada para un estero se recomienda implantar un sistema de tratamiento de agua para adsorber el xantato sobre una superficie activa de un hidróxido de hierro amorfo.

APÉNDICES

BALANCES DE MATERIA DE XANTATO RESIDUAL (prueba laboratorio).

Para determinar el peso del mineral para las pruebas de flotación se consideró el porciento en sólidos que se requiere a nivel industrial (40 %). Con la siguiente ecuación que relaciona el porcentaje de sólidos respecto a la masa del mineral y la masa de la pulpa.

$$\% \text{ sólidos} = \text{masa}_{\text{mineral}} / \text{masa}_{\text{pulpa}}$$

$$\text{masa}_{\text{pulpa}} = \text{densidad}_{\text{pulpa}} * \text{volumen}_{\text{pulpa}}$$

Para determinar la concentración de xantato residual en espumas y en colas, se utilizó la ecuación de Lamber - Beer ($A=a * \varepsilon * c$)

A = absorbancia
a = longitud del paso de luz (1 cm)
c = concentración del xantato (mol/L)
ε = coeficiente de absortividad molar del xantato (13643.53 M^{-1} cm^{-1})

La solución de cada experimento se analizó por espectrofotometría de U.V. para determinar la concentración de xantato residual (soluble), ya que el resto del reactivo queda adherido a la superficie de los sulfuros sólidos.

La cantidad de xantato adicionado a la columna de flotación se calculó considerando: relación de xantato: mineral que se va a utilizar en el proceso de flotación (35 g/T) y la capacidad de la columna (9 kg)

$$\text{xantato} = (35\text{g xantato}/T_{\text{mineral}})\ (1T_{\text{mineral}}/1000\ \text{kg}_{\text{mineral}})\ (9\ \text{kg}_{\text{mineral}}) = 0.315\ \text{g}$$

La lectura en el espectrofotómetro de U.V. después de la flotación por columna para las espumas fue de 0.0116 y para las colas de 0.0099.

A continuación se presenta el cálculo realizado para expresar estas lecturas de absorbancia en concentración (g/L):

ESPUMAS $$C = \left(\frac{0.0116}{13643.53}\right) * 204.29 \frac{g}{mol} = 1.7369E-4 \frac{g}{L}$$

COLAS $$C = \left(\frac{0.0099}{13643.53}\right) * 204.29 \frac{g}{mol} = 1.4823E-4 \frac{g}{L}$$

El valor de 13643.53 corresponde al coeficiente de extinción molar del xantato el cual, fue determinado por la pendiente de la figura 9, este valor se utiliza para todos los cálculos siguientes.

Considerando el volumen de agua en las pruebas:

Espumas xantato $_{residual}$ (g) = $1.7369E-4\frac{g}{L} * 3.273L = 5.68E-4g$

Colas xantato $_{residual}$ (g) = $1.482E-4\frac{g}{L} * 7.5L = 1.1117E-3g$

El xantato residual total es 1.68E-3 g, el cual corresponde al 0.533% del xantato inicial. El xantato residual se distribuye de la siguiente manera el 33.8% se distribuye en agua de espumas y el 66.2% en agua de colas.

La cantidad de xantato que se encuentra adsorbido a la superficie del sulfuro:

xantato adsorbido en los sulfuros = $0.315g - 5.6859E-4g - 1.1117E-3g = 0.313g$

Para los cálculos a nivel industrial se realizan las siguientes consideraciones:

- El proceso de flotación por columna es continuo.
- El xantato residual es el soluble.
- El xantato residual se distribuye uniformemente en el agua de la pulpa, de tal forma que cuando se divida un flujo, la concentración es proporcional a este flujo.
- El xantato que se encuentra adsorbido a los sulfuros no se solubiliza siempre que no cambie el pH.
- A temperatura ambiente, la vida media del xantato en solución es de 16.6 días (tiempo en el cual se descompone el 50% del producto inicial).
- En los balances realizados se considera que la degradación del xantato es nula, ya que el experimento se llevó a cabo en un tiempo de aproximadamente 40 minutos.

MEMORIA DE CÁLCULOS NIVEL INDUSTRIAL.

Base de cálculo	= 3.0 MTPA
TPH mineral alimentado a flotación	= 387
% de xantato residual	= 0.533%
% de xantato residual en espumas	= 33.8%
% de xantato residual en colas	= 66.2%
g / T de xantato adicionado en flotación	= 35g

FLOTACIÓN.

g / h de xantato = 35 g / T mineral * 387 T mineral	= 13545
g / h de xantato residual total = 13545g / h * 0.00533	= 72.19
g / h de xantato residual en espumas = 72.25g / h * 0.338	= 24.43
g / h de xantato residual en colas = 72.25g / h * 0.662	= 47.76

ESPESADOR.

% de agua recuperada para proceso = (320 / 528) * 100	= 60.6
g / h de xantato residual en agua de proceso = 0.60 * 47.764 g / h	= 28.94
% de agua recuperada en sedimentos (208 / 528) * (100)	= 39.4
g / h de xantato residual en sedimentos = 0.394 * 47.84 g / h	=18.82

ESPESADOR (ABE/ 96).

% de agua recuperada para proceso = (7693 / 8108) * (100)	= 94.9
g / h de xantato residual en agua de proceso = 0.949 * 24.45 g / h	= 23.18
% de agua recuperada en sedimentos = (415 / 8108) * (100)	= 5.1
g / h de xantato residual a presa de jales = 0.051 * 24.45	= 1.25

BALANCE DE MATERIA EN LAS PRUEBAS DE FLOTACIÓN.

Se consideró que el flujo alimentado a la columna de flotación fue de $340\frac{ml}{min}$, el tiempo de duración de la flotación fue de 36 minutos.

$340\frac{ml}{min} * 1.46\frac{gr}{ml} = 496\frac{gr}{min}$ de pulpa

agua que entra a la columna de flotación. $469.4\frac{gr}{min} - 496.4(0.4) = 297.84\frac{gr}{min}$

agua que sale en las espumas = $\frac{3.27L}{36min} * \frac{1000gr}{1L} = 90.833\frac{gr}{min}$

agua que sale en las colas = $\frac{7.5L}{36min} * \frac{1000gr}{1L} = 208.333\frac{gr}{min}$

agua de espumas + agua de colas = $90.833\frac{gr}{min} + 208.33\frac{gr}{min} = 299.166\frac{gr}{min}$

agua que entra a la columna $\cong$ agua de espumas + agua de colas

$$297.84\frac{gr}{min} \cong 299.166\frac{gr}{min}$$

la diferencia de $1.326\frac{gr}{min} * 36min = 47.748gr = 47.748ml$ se eliminó del agua inicial, la cual corresponde a $19.25L$.

BALANCE MÁSICO

espumas = (agua en espumas + (sólidos en espuma / peso específico)) / tiempo

$$= \frac{3.27L + \left(0.88kg \div 4.5\frac{kg}{L}\right)}{36min} = 0.096\frac{L}{min}$$

colas = (agua en colas + (sólidos en colas/ peso específico)) / tiempo

$$= \frac{7.5L + \left(5.16kg \div 4.9\frac{kg}{L}\right)}{36min} = 0.238\frac{L}{min}$$

espumas + colas = $0.096\frac{L}{min} + 0.238\frac{L}{min} = 0.334\frac{L}{min}$

entran a la columna de flotación $340\frac{ml}{min} * \frac{1L}{1000ml} = 0.340\frac{L}{min}$

entrada = salidas

$$0.340\frac{L}{min} \cong 0.334\frac{L}{min}$$

BALANCE DE XANTATO

Como el experimento en columna se realizó en forma similar al de flotación en la celda Denver, sólo eliminando el aire, para determinar la cantidad de xantato residual a la entrada de la flotación se tomó el promedio de la concentración de xantato en colas y en espumas obtenida en esa prueba (Denver).

concentración promedio en espumas celda Denver = $2.22 \times 10^{-4}\ \frac{gr}{L}$

concentración promedio en colas celda Denver $=1.879 \times 10^{-4}\ \frac{gr}{L}$

promedio de las concentraciones de colas y espumas $=2.049\ 10^{-4}\ \frac{gr}{L}$

flujo de entrada*xap entrada ≅ (flujo espumas*xap espumas) + (flujo en colas*xap colas)

$$0.34\frac{L}{min} * 2.0495E-4\frac{gr}{L} = (0.096\frac{L}{min} * 1.7369E-4\frac{gr}{L}) + (0.238\frac{L}{min} * 1.4823E-4\frac{gr}{L})$$

$$6.968E-5\frac{gr}{L} \cong 5.159E-5\frac{gr}{L}$$

Figura 18 Balance de xantato residual en Mina

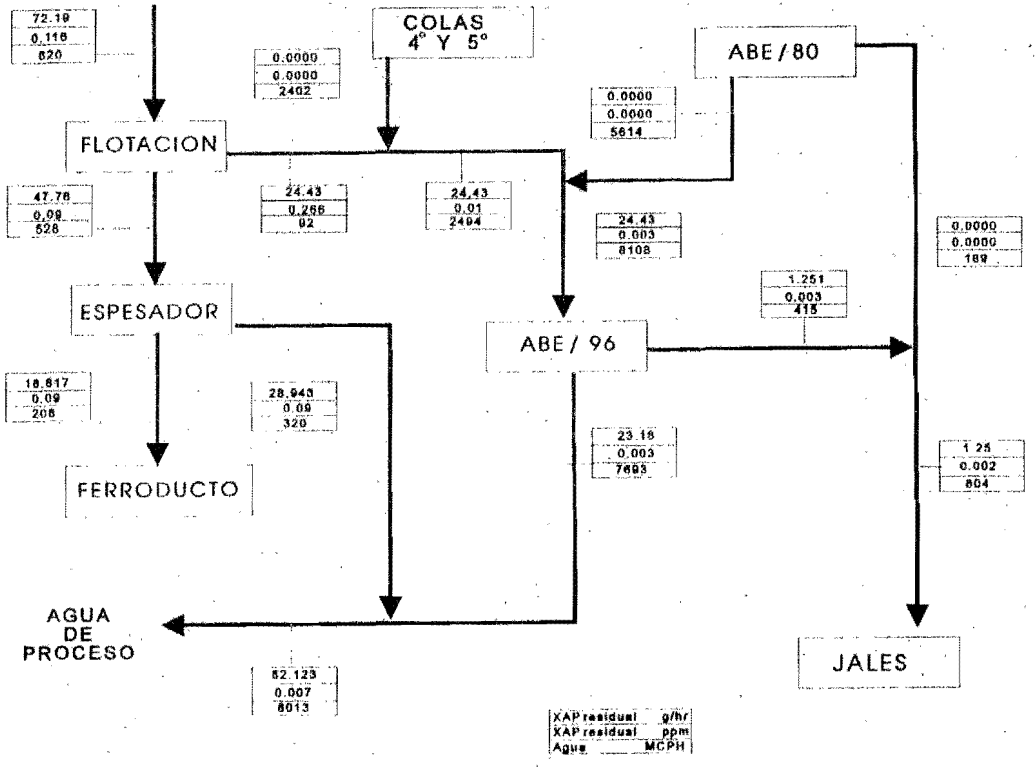
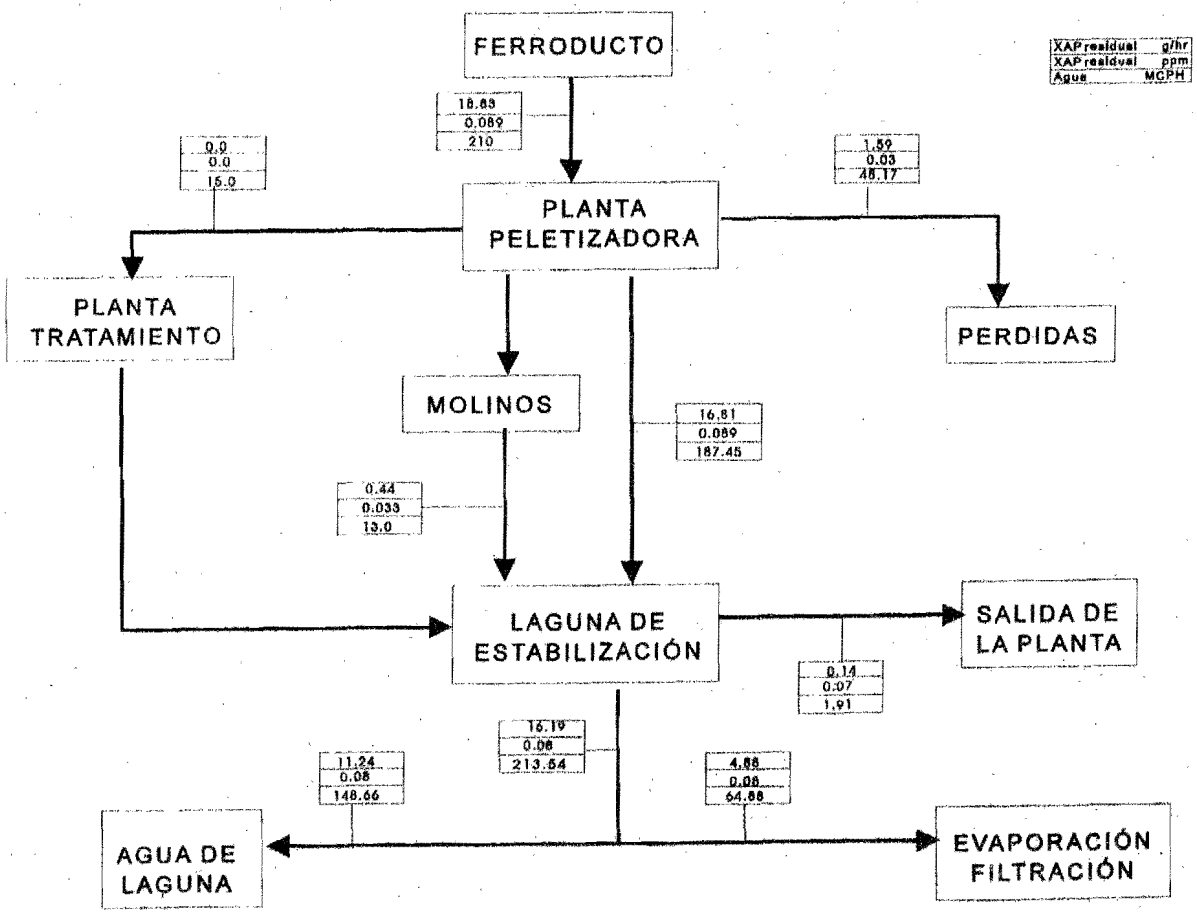


Figura 19. Balance de XAP en peletizado



BIBLIOGRAFÍA

Barnes, D., Pohlandt-Watson, C., 1988. "Separation of xanthates by ion-interaction chromatography". S. Afr. J. Chem. 41 (4): 161 - 163.

Block, M., Pärt, P., 1986. "Increased availability of cadmium to perfused rainbow trout (*Salmo gairdneri*, rich) gills in the presence of the complexing agents diethyl dithiocarbamate, ethyl xanthate and isopropyl xanthate". Aq. Tox. 8: 295 - 302.

Block, M., 1991. "Distribution of cadmium in an octanol/water system in the presence of xanthate and diethyldithiocarbamate". Env. Tox. Chem. 10: 1267 - 1272.

Block, M., 1992. "Influence of xanthates on the uptake of ^{109}Cd by Eurasian dace (*Phoxinus phoxinus*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)". Envir. Tox. Chem. 11: 873 - 879.

Bunton, C., Ng, P., Sepulveda, L., 1974. "Acid catalyzed hydrolysis of monoalkyl xanthates". J. Org. Chem. 39 (8): 1130 - 1134.

Comisión Federal de Electricidad, 1993. Estadísticas por entidad Federativa 1993.

Crozier, R., 1991. *Flotation theory, reagents and ore testing*. Perg. Press. USA. pp. 94 - 95.

Dautzenberg, H., Philipp, B., 1969. "Untersuchungen zu Kinetik und Mechanismus der Zersetzung von xanthogenaten in wäβrig- alkalischer". Lösung. Deutsche Akademie der Wissenchaften zu Berlin, Institut für Fasestoff-Forschung, Teltow-Seehof 364 - 379.

Dundlenhov, S., Glasunov, L., Shubor L., 1980. *Fundamentos de la teoría y práctica por empleo de reactivos de flotación*. Ed. MIR.

Fuerstenau, D. Mishra, R., 1980. "*On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collector*". In M. Jones (Editor), Complex Sulfide Ores. The Institution of Mines and Metallurgy, London. pp. 271 - 278.

Fuerstenau, M. 1976. *"Flotation"*. Society of Mining Engineering. 1312 - 1329.

Fuerstenau, M., Natalie, C., Rowe, R., 1990. "Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1". Int. J. Miner. Process. 29: 89 - 98.

Fuerstenau, M., Misra, M., Palmer, B., 1990. "Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 2". Int. J. Miner. Process. 29: 111 - 119.

INEGI Conteo de población y vivienda 1995, resultados preliminares, Estados Unidos Mexicanos. INEGI, 1996, pp. 61-62.

Harris, G., 1987. *"Surfactant science series"*. Ed. Somasundaran P. & Moudgil. Vol. 27: 371 - 383.

Hueso Casillas José de Jesús (1992) "Concentración de óxidos de fierro por flotación en columna y celda convencional a partir de un preconcentrado megnético". Facultad de Ingeniería. Tesis profesional. 18-26.

Iwasaki, I., Cooke, S., 1958. "The decomposition of xanthate in acid solution". J. Am. Chem. Soc. 80: 285 - 288.

Iwasaki, I., Cooke, S., 1964. "Decomposition mechanism of xanthate in acid solutions as determined by a spectrophotometric method". J. Phys. Chem.. 68 (7): 2031 - 2033.

Jones, M., Woodcock, J., 1978. "Perxanthates - a new factor in the theory and practice of flotation". Int. J. Miner. Process. 5: 285 - 296.

Jones, M., 1991. "Some recent development in the measurement and control of xanthate, perxanthate, sulfide, and redox potential in flotation". Int. J. Miner. Process. 33:193 - 205.

Jones, M., Woodcock, J., 1983. "Decomposition of alkyl dixanthogens in aqueous solutions". Int. J. Miner. Process. 10: 1 - 24.

Jones, M., Woodcock, J.,1984. "Principles of mineral flotation". The Work Symposium 159 - 291.

Kelly E. G., Spottiswood D. J. Introducción al procesamiento de minerales. 1990. Ed. Limusa, México. 337-340.

Kirbitova, N., Eliseev, N., Sharapova, N. 1981 "Change in the forms of xanthate during flotation in the presence of hydroxyl ions". Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Gorn. Zh. 12: 114 - 118.

Kirk-Othmer, 1994. " Encyclopedia of chemical technology", 4 edition. V. 11, pp 81-106, John Wiley & Sons, U.S.A.

Millican, R., Angelopoulos, M., Bose, A., Riegel, B., Robinson, D., Wagner, C., 1983. "Uncatalyzed and general acid catalyzed decomposition of alkyl xanthates and monothiocarbonates in aqueous solutions". J. Am. Chem. Soc. 105 (11): 3622 - 3632.

Pälssson, B., 1989. "Analysis of xanthate and its degradation products by ion chromatography". Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. C. Miner. Process. Extr. Metall.). 98: C132 - C140.

Pomianowski, A., Leja, J., 1963. "Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions". Can. J. Chem. 41: 2219 - 2230.

Sax, I., 1992. *"Dangerous properties of industrial materials"*. Van Nostrand Reinhold. 8th edition. Vol III. 2872 y 1873.

SECOFI. Banco de datos de importaciones y exportaciones de fracción arancelaria 29301001 y 29010, correspondiente al xantato amílico de potasio. Banco de México. Enero - diciembre 1995.

Solski, A., Zach-Przybysz, B., Multan, B., 1988. "Der toxische e influss kristalliner und wasserlöslicher äthylxanthogenate auf ausgewählte wasserorganismen". Wasser und Abwasser. 32: 133 - 155.

Tare, V., Chaudhari, S., Jawed, M., 1992. "Comparative evaluation of soluble and insoluble xanthate process for heavy metal removal from wastewater". Water. Sc. Tech.. 26 (1): 237 - 246.

Trofimovich, E., Rykova, S., Maolchanova, M., Aleksandrovskaya, L., 1976. "Data of the hygienic standardization of two carbon to five carbon potassium xanthates in bodies water. Gigiena i Sanitarya.. 6: 95 - 97.

Valli, M., Persson, P., Persson, I., 1991. "Interactions between sulfide minerals and alkylxanthate ions. 6. A vibration spectroscopic and atomic absorption spectrophotometric study of the interaction between pyrite and ethylxanthate ions in aqueous solution". Colloids and surfaces. 59: 293 - 306.

VCH (1991). *Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker.* Deuchland.

Wang, X., Forssberg, E., 1991. "Mechanisms of pyrite flotation with xanthates". Inter. J. Miner. Process. 33: 275 - 289.

Weiss, N. 1985. *Handbook of mineral processing.* AIMES

Xu, Y., Lay, J., Korte, F., 1991. Fate and effect of xanthates in laboratory freshwater systems. Gesellschaft für Strahlen - und Umweltforschung mbH München Institut für Ökologische Chemie. Institute of Hydrology, China.