



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA**

**MINERO-METALURGICA**

**TESIS**

**DEPRESIÓN DE ARSENOPIRITA DURANTE LA  
FLOTACIÓN**

**Para obtener el título de**

**Licenciado en Ingeniería Minero-Metalúrgica**

**Presenta**

**Ing. Arturo Israel Navarro Pérez**

**Director**

Dr. Martín Reyes Pérez

**Codirector (a)**

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

**Comité tutorial**

Dr. Miguel Pérez Labra

Dr. Francisco Raúl Barrientos



Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de enero de 2023

Número de control: ICBI-D/063/2023

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO  
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica **Arturo Israel Navarro Pérez**, quien presenta el trabajo de titulación "**Depresión de arsenopirita durante la flotación**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dr. Julio César Juárez Tapia

Secretario: Dr. Miguel Pérez Labra

Vocal: Dr. Martín Reyes Pérez

Suplente: Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

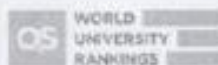
Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



OAAS/YCC

Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
direccion\_ici@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)



## Índice

Índice	2
Resumen	3
Abstract	4
Agradecimientos	5
Lista de tablas	6
Lista de figuras	7
Capítulo I	9
1.1 Introducción.	9
1.2 Justificación.	13
1.3 Objetivo general.	15
1.4 Objetivos particulares.	15
Capítulo II Antecedentes.	16
2.1 El arsénico y la arsenopirita.	16
2.2 Flotación de arsenopirita.	19
2.3 Efecto del potencial redox $E_h$ en la flotación de arsenopirita.	22
2.4 Oxidación y potencial zeta de Arsenopirita.	25
2.5 Depresión de arsenopirita.	29
2.6 Activación de la especie mineralógica de arsenopirita.	31
Capítulo III Experimentación.	33
3.1 Materiales y equipo.	33
3.2 Procedimiento experimental	39
Capítulo IV Resultados y discusión.	41
4.1 Caracterización de la arsenopirita.	41
4.2 Depresión de arsenopirita durante la flotación sin colector.	49
4.2.1. Influencia de la mezcla de $Al_2(SO_4)_3$ y $Na_2SiO_3$ .	49
4.2.2. Efecto de la mezcla de cloruros en la depresión de arsenopirita.	60
4.2.3. El cemento portland y la depresión de arsenopirita	65
Conclusiones	71
Bibliografía	72

## Resumen

La arsenopirita es un sulfuro mineral de hierro y arsénico, generalmente se encuentra presente en los yacimientos de sulfuros de los metales base. Durante la etapa de concentración por flotación de las especies valiosas, la arsenopirita flota junto con los minerales de valor y repercute negativamente en el costo de la tonelada de concentrado. Por tal razón este trabajo de investigación se evaluó el efecto de diferentes agentes inorgánicos depresores de la superficie de arsenopirita durante la flotación.

Los resultados experimentales encontrados muestran que el mineral empleado consta de una fase mayoritaria de arsenopirita compuesta de 44.15 % de arsénico, 33.02 % de hierro, 18.11 % de azufre, así como en cantidades minoritarias elementos como Cu, Zn, Sn, Sb. Para las pruebas de flotación se usó un tamaño promedio de partícula de 19.76  $\mu\text{m}$ . La flotación sin colector y sin depresor de FeAsS, produce un concentrado del 79 % w/w, en condiciones de pH de 6.8 y un potencial de pulpa de 257.8 mV.

La combinación de sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en proporciones de 0.1, 0.2 y 0.4  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$  de cada uno, usados como reactivos depresores durante la flotación disminuyen la hidrofobicidad de la superficie del mineral y la máxima flotación acumulativa sin colector en 10 minutos fue del 49 % w/w a pH 5.8 con un potencial de + 51.9 mV. Las mayores concentraciones de estos depresores inorgánicos (0.6  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$ ) no contribuyen a incrementar la depresión, si no que actúan de manera contraria activando la superficie y por tal la flotación de arsenopirita alcanzando valores acumulativos similares a la prueba sin depresor.

El uso de una combinación de reactivos constituida de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio “mezcla de cloruros”, deprime a la arsenopirita, sin embargo, es en menor proporción respecto a la reportada cuando se emplea la combinación de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . La presencia en la pulpa de flotación de 0.1 y 0.2  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$  de la mezcla de cloruros conducen a la obtención de un concentrado constituido de un 60 % w/w de arsenopirita en 10 minutos de flotación sin colector.

De los reactivos depresores estudiados, el uso de cemento portland (CP) presentó las mejores eficiencias de depresión de arsenopirita, especialmente utilizando 0.4  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$  de CP, obteniendo un concentrado con 46 % w/w de FeAsS en condiciones de pH 12 y un potencial de pulpa de +235,6 mV. Esto indica un efecto considerable en la disminución de la hidrofobicidad del sulfuro de arsénico y hierro, creando una superficie con mayores propiedades hidrofílicas. El incremento de cemento portland en la pulpa disminuye la flotación acumulada de arsenopirita siendo un 31% menor de flotación en comparación con el ensayo realizado sin CP.

## Abstract

Arsenopyrite is a sulfide mineral of iron and arsenic, generally present in sulfide base mineral deposits. During the concentration stage by flotation of the valuable species, the arsenopyrite floats together with the valuable minerals and has a negative impact on the cost per ton of concentrate. For this reason, this research work evaluated the effect of different inorganic agents that depress the arsenopyrite surface during flotation.

The experimental results found show that the mineral used consists of a majority phase of arsenopyrite composed of 44.15% arsenic, 33.02% iron, 18.11% sulfur, as well as minor amounts of elements such as Cu, Zn, Sn, Sb. Flotation tests used an average particle size of 19.76  $\mu\text{m}$ . Flotation without a collector and without a FeAsS depressant, produces a concentrate of 79% w/w, under pH conditions of 6.8 and a pulp potential of 257.8 mV.

The combination of concentrations of aluminum sulfate  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  and sodium silicate  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  of 0.1, 0.2 and 0.4  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$  of each reagent, decreased the hydrophobicity of the mineral surface and the maximum cumulative collectorless flotation after 10 minutes was 49 % w/w to pH 5.8 with a potential of + 51.9 mV. Higher concentrations of these inorganic depressants do not contribute to increasing depression, happening, an opposite effect, the surface is activated and the arsenopyrite flotation reaches similar cumulative values to the test without depressant.

The use of a combination of reagents consisting of magnesium chloride, ammonium chloride and ammonium hydroxide "mixture of chlorides" depresses arsenopyrite, however, it is to a lesser extent than that reported when the  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . The presence in the flotation pulp of 0.1 and 0.2  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$  of the chloride mixture led to obtaining a concentrate made up of 60% w/w of arsenopyrite in 10 minutes of flotation without a collector.

Of the depressant reagents studied, the use of portland cement (CP) presented the best arsenopyrite depression efficiencies, especially using 0.4  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$  of CP, obtaining a concentrate containing 46 % w/w FeAsS under pH 12 conditions and a pulp potential of +235.6 mV. This indicates the considerable effect in decreasing the hydrophobicity of iron arsenic sulfide, creating a surface with greater hydrophilic properties. The increase of portland cement in the pulp eventually the maximum cumulative flotation of arsenopyrite being 31% lower cumulative flotation compared to the test carried out without CP.

## **Agradecimientos**

Agradezco principalmente a Dios por darme la vida y por permitirme realizar cada una de mis metas que me he propuesto, pues entiendo que separado de él nada puedo hacer.

Agradezco a mis padres por siempre brindarme su apoyo incondicional hasta este momento de mi vida pues a parte de enseñarme a caminar en ella mientras pudieron, siempre han hecho el papel de padres y amigos, han sido quienes me han apoyado en las decisiones difíciles, sin importar si eran buenas o malas, ustedes me dieron ese consejo que importo mucho más que el de cualquier otra persona, quienes sufrieron cuando me vieron cometer sus mismos errores, pero ahora es mi turno de poner a prueba todas sus enseñanzas.

A mis hermanos por enseñarme el valor de la paciencia, bondad y perseverancia, pues siempre en esta vida necesitas aliados y que mejor que compartan tu misma sangre.

A mis profesores, pues gracias a ellos he podido llegar hasta aquí, me ayudaron a ver mis errores y corregirlos antes de que fuese demasiado tarde, quienes se preparaban día con día para explicar un tema que quizá era demasiado complicado, pero ellos lo convertían en algo más sencillo de comprender y es así como pude poner a prueba cada uno de los conocimientos adquiridos a lo largo de mi carrera para la realización de esta tesis.

A mi asesor y co-asesores por su paciencia, sabiduría y tiempo brindado para que este proyecto se desarrollara de una forma correcta.

A mis amigos y compañeros que estuvieron a mi lado mientras trabajaba arduamente con la realización de mi tesis y también a mi casa de estudios la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo pues durante varios años fue mi segundo hogar, cada una de sus áreas que fue testigo de una de las etapas de mi vida que me permitió ser la persona en la que me he convertido.

## Lista de tablas

<b>Número de Tabla</b>	<b>Nombre de la Tabla</b>	<b>Pag.</b>
3.1	Reactivos empleados en la investigación	<b>33</b>
4.1	Análisis químico cuantitativo vía ICP, de la arsenopirita	<b>41</b>

## Lista de figuras

Número de figura	Nombre de la Figura	Pag.
2.1	Estructura cristalina de la arsenopirita	16
2.2	Cristales de mineral de arsenopirita.	17
2.3	Flotabilidad de arsenopirita en función de la concentración inicial de xantato isopropílico de sodio (XIPS) a varios valores de pH.	21
2.4	Recuperación de arsénico en función del pH, en la flotación de un mineral de arsenopirita usando 30 y 60 g·T <sup>-1</sup> de xantato isopropílico de sodio y 70 g·T <sup>-1</sup> de espumante. También se presenta el Eh en función del pH en la etapa de acondicionamiento antes de la flotación.	22
2.5	Recuperación de arsénico en función de E <sub>H</sub> al final de la etapa de acondicionamiento (línea punteada) y en la etapa de flotación (línea continua) de un mineral de arsenopirita que analiza 12.5 % As (27.2% FeAsS) usando 30 y 60 g·T <sup>-1</sup> de xantato iso propílico de sodio y 70 g·T <sup>-1</sup> de espumante.	23
2.6	Potencial Zeta de arsenopirita no oxidada y oxidada en función del pH. La oxidación de arsenopirita se realizó con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante 5 y 15 min a pH 6.	26
2.7	Diagrama de Eh – pH de las especies de arsénico, con una concentración de 1X10 <sup>-4</sup> mol·L <sup>-1</sup> . Los valores de EH en las suspensiones pre acondicionadas con 2 X 10 <sup>-4</sup> mol·L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por quince minutos a dos distintos pH (6 y 11) graficados en función del pH.	26
2.8	Potencial Zeta de partículas de hidróxido férrico en función del pH en ausencia y presencia de 10 <sup>-4</sup> y 10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> .	28
3.1	Imagen de una muestra del mineral de arsenopirita empleado escala cm.	32
3.2	Equipo Beckman Coulter, difracción láser para medir el tamaño de partícula.	33
3.3	Equipo de difracción de rayos X Marca Bruker Modelo D8.	34
3.4	Espectrómetro de plasma por inducción acoplada ICP. Perkin Elmer, Optima 3000 XL.	35
3.5	Microscopio electrónico de Barrido. JEOL modelo JSM 5900 LV	37
3.6	A) Equipo Infrarrojo (FTIR), marca Perkin Elmer Modelo Spectrum GX B) cámara de análisis.	37
3.7	Celda de laboratorio. Marca Denver.	37
4.1	Patrón de difracción de rayos X del mineral de arsenopirita malla 270.	40
4.2	Imagen de MEB de las partículas de arsenopirita sin tamizar y sin lavado.	41



4.3	Figura 4.3 micrografía de MEB de las partículas de arsenopirita tamizadas y lavadas.	<b>42</b>
4.4	Mapeo elemental, microanálisis semicuantitativo y EDS de la arsenopirita.	<b>43</b>
4.5	Espectro de infrarrojo de la arsenopirita tamizada a la malla 270 y lavada.	<b>45</b>
4.6	Espectro de infrarrojo del penta óxido de arsénico.	<b>46</b>
4.7	Espectro de infrarrojo del arseniato de potasio químicamente puro.	<b>46</b>
4.8	Espectro de infrarrojo del arseniato de sodio químicamente puro.	<b>47</b>
4.9	Análisis del tamaño de partícula (ATP) en función del volumen total. 10 % son partículas de tamaño <3.02 $\mu\text{m}$ , 25 % son partículas <6.66 $\mu\text{m}$ ; 50 %; son < 13.04 $\mu\text{m}$ ; 75 % <22.76 $\mu\text{m}$ ; 90 %; < 32.82 $\mu\text{m}$ .	<b>48</b>
4.10	% Flotación acumulativa de FeAsS Vs el tiempo de flotación. Usando como depresor mezclas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , en proporciones iguales.	<b>49</b>
4.11	Comportamiento del pH durante la etapa de acondicionamiento. Depresores utilizados $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .	<b>53</b>
4.12	Potencial óxido reducción referido al Electrodo Estándar de Hidrogeno (mV) Vs la etapa de acondicionamiento. Usando como depresor la relación $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .	<b>56</b>
4.13	Diagrama de Pourbaix Eh – pH del Sistema As - Fe - S - $\text{H}_2\text{O}$ a 25 $^\circ\text{C}$ , 1 M.	<b>57</b>
4.14	Conductividad eléctrica Vs la etapa de acondicionamiento. Usando como depresor la relación $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .	<b>58</b>
4.15	% Flotación acumulativa de FeAsS Vs el tiempo de flotación. Usando como depresor mezcla de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio (CMA).	<b>59</b>
4.16	Comportamiento del pH durante la etapa de acondicionamiento. Usando como depresor la mezcla de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio (CMA).	<b>61</b>
4.17	Diagrama de distribución de especies amonio $\text{NH}_4$ y amoníaco $\text{NH}_3$ en función del pH.	<b>63</b>
4.18	Comportamiento del potencial de pulpa Eh, durante el acondicionamiento al inicio y final de la flotación. Usando como depresor mezcla de cloruro de magnesio, de amonio e hidróxido de amonio (CMA).	<b>64</b>
4.19	% w/w de flotación acumulativa de FeAsS Vs el tiempo. Usando como depresor cemento portland.	<b>66</b>
4.20	Diagrama Eh – pH del Sistema As - $\text{H}_2\text{O}$ a 25 $^\circ\text{C}$ , $1.33 \times 10^{-3} \text{ m}$ (100 $\text{g} \cdot \text{Ton}^{-1}$ ).	<b>67</b>
4.21	Comportamiento del pH durante la etapa de acondicionamiento al inicio y al final de la prueba de flotación en presencia de cemento portland.	<b>68</b>
4.22	Comportamiento del potencial de pulpa en la etapa de acondicionamiento al inicio y al final de la prueba de flotación en presencia de cemento portland.	<b>69</b>

# Capítulo I

## 1.1 Introducción.

En la naturaleza, el arsénico es una especie tóxica, se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, el mineral más abundante que contiene arsénico es la arsenopirita  $\text{FeAsS}_2$ , con contenidos de arsénico de 38.44 %, 28.65 % de Fe y 32.90 % de S, se encuentra como impureza en muchos concentrados minerales de cobre, plomo, zinc, y se debe evitar su flotación junto con los minerales de valor debido, tanto a problemáticas ambientales como económicas. En los productos finales fabricados con estos metales el alto contenido de arsénico es indeseable debido a los elevados riesgos para la salud que este representa.

El arsénico está vinculado a numerosos tipos de cáncer (piel, vejiga, de pulmón, entre otros) [1], En muchos países incluyendo México el problema de contaminación de aguas subterráneas es relevantemente importante, tiene que ver con la salud pública, debido a que el agua obtenida de los mantos freáticos prácticamente se usa en la vida diaria [2, 3]. La contaminación del agua con arsénico (As) está fuertemente afectada por la concentración de As contenida en los minerales y por el ambiente geoquímico del lugar [4].

El arsénico es un elemento venenoso distribuido ampliamente en la corteza terrestre [5]. El mineral más abundante con arsénico es la arsenopirita, presente en muchos concentrados minerales de cobre [6, 7]. En productos finales de cobre, el alto contenido de arsénico es indeseable debido a los altos riesgos que conlleva [8, 9]. En donde la flotación se coloca como un método eficaz de eliminación de arsénico. La separación de arsénico de los minerales de metales base se efectúa primero mediante la flotación bulk (general) seguido de una flotación selectiva con la adición de depresores de arsenopirita [10].

La separación de arsénico por flotación de los minerales de cobre utiliza habitualmente la mezcla de cianuro de sodio, cal, hidrosulfuro de sodio, sulfito de sodio y magnesio-amonio [10–13]. Sin embargo, existen algunos factores que limitan las aplicaciones industriales de

la mayoría de los depresores, y es que no son amigables con el medio ambiente, por cuestiones técnicas y rentabilidad.

En lo que respecta al  $\text{CN}^-$  como depresor de arsenopirita [11], cada vez presenta más restricciones debido a su alta toxicidad y llegará el punto que se prohibirá su aplicación [14]. La cal, también se puede usar como depresor, pero generalmente requiere grandes dosificaciones [12]. La adición de grandes cantidades de cal no solo disminuye la velocidad de flotación y recuperación de los sulfuros de metal base, sino también aumenta los costos de operación de planta [15].

En el tema de la depresión de arsenopirita, se han propuesto varias tecnologías de separación para producir concentrados de alta calidad con bajo contenido de arsénico. Estas incluyen; modificación del pH de la pulpa [16], control del potencial de pulpa [16, 17], así como el desarrollo de un nuevos colectores selectivos o depresores [18, 19]. La tecnología del control del potencial redox en la flotación ha resultado ser el factor más exitoso [20]. En todo el mundo, esta tecnología se ha desarrollado y empleado ya en muchas plantas concentradoras de sulfuros de cobre, plomo y zinc. [21].

Sin embargo, el control del potencial de pulpa durante la flotación involucra muchos factores [22]. Por lo tanto, la obtención de una alta eficiencia de separación mediante el control del potencial durante la flotación es difícil. Estudios previos se han centrado en el uso de compuestos orgánicos de alto peso molecular para mejorar la eficiencia de separación El humato de sodio (HS) es una sustancia rentable y ecológica y también es un polímero con un alto peso molecular que varía de 2 kilo Dalton (kDa) o unidad de masa atómica a 1300 kDa [23].

La estructura de la molécula HS es compleja debido a la presencia de grupos tipo carboxilo, hidroxilo, fenól, metoxi y quinolil [24]. Esta estructura compleja le da al HS sus características hidrofílicas y le permite combinarse con metales pesados; Esta estructura también se absorbe en las superficies minerales [25, 26]. Recientemente se usó con éxito al HS como un reactivo depresor de pirita [27].

El humato de sodio HS tiene un efecto deprimente sobre la arsenopirita, y un efecto insignificante sobre la calcopirita [28, 29]. Sin embargo, la separación óptima entre la calcopirita y la arsenopirita no se puede lograr utilizando solamente HS. La depresión de arsenopirita puede mejorar con el uso de agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio y dióxido de manganeso [30-33].

La formación de una capa de productos oxidación sobre la superficie de arsenopirita, es el principal mecanismo causante de la depresión de arsenopirita [34]. Sin embargo, en las industrias de procesamiento de minerales, su alto costo limita su uso.

El hipoclorito de calcio  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  es un oxidante económico y muy disponible; Es ampliamente utilizado en la industria [35]. Se ha establecido que el  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  exhibe el mismo efecto adverso sobre arsenopirita y mejora el rendimiento de la depresión del HS en la flotación selectiva de calcopirita y arsenopirita.

Previamente se ha descrito que durante la flotación el cemento Portland ordinario (CPO) es efectivo en la separación de galena con bajo contenido de arsénico. El CPO es un material compuesto por cuatro principales fases cementosas: silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), dicálcico silicato ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) y aluminoferrita tetracálcica ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ). Estos materiales cementosos tienen diferentes velocidades de hidratación y dan como resultado la producción de varios hidratos. Entre ellos, la hidratación del aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) el cual tiene una mayor rápida velocidad de hidratación produciendo etringita ( $3\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) [11].

La etringita es un material muy interesante por su estructura cristalina. La cual está representada por columnas de  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  octaédricas unidas con iones  $\text{Ca}^{2+}$ , a lo largo del eje c, produciendo complejos  $[\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ . Entre estas columnas, hay espacios abiertos llamados canales en los cuales dos bloques de apilamiento del ion sulfato  $[\text{SO}_4]^{2-}$  tetraédrico están ubicados a lo largo de estas posiciones diagonales [11].

Debido a estas características, la etringita puede comportarse como huésped de contaminantes metálicos para inmovilizar iones catiónicos y aniónicos a través de la sorción, mezcla de fases y sustitución; los iones disponibles para la sustitución son  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{OH}^-$ . El sitio tetraédrico del ion sulfato en la estructura de la etringita se puede sustituir fácilmente con ión arsénico ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) [11].

Cabe mencionar que en el presente trabajo de tesis se estudia el efecto de reactivos tales como: mezclas de sulfato de aluminio - silicato de sodio, combinaciones de reactivos de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio y cemento portland en la depresión de arsenopirita durante flotación sin colector (sin xantato), la flotación se analizará mediante las curvas de recuperación obtenidas y los factores como pH y potencial óxido reducción.

Para analizar a detalle los procesos de activación - depresión de arsenopirita en todas las pruebas de flotación se monitoreará el comportamiento de las variables fisicoquímicas como el pH, potencial óxido reducción (ORP) mV y la conductividad eléctrica ( $K$ )  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Se usará la termodinámica con ayuda de los diagramas Pourbaix, Eh – pH, para establecer las condiciones de estabilidad termodinámica de las diferentes especies contenidas en la pulpa mineral de flotación.

## 1.2 Justificación.

La flotación es el método para eliminar el arsénico de los concentrados minerales de valor. La vía convencional para la separación de la arsenopirita es una flotación bulk seguida por una flotación selectiva del mineral de interés usando reactivos depresores de arsenopirita durante la separación, tales como: mezclas de cianuro de sodio, cal, hidrosulfuro de sodio, sulfito de sodio, y sales de magnesio-amonio.

Cuando se emplea cal se usan grandes cantidades, en tanto el cianuro es un químico venenoso, por lo que la efectividad y uso práctico de un reactivo depresor debe cumplir ciertas especificaciones, ser amigable con el medio ambiente, y cumplir con ciertos factores técnicos, y económicos.

El arsénico (As), contenido en el mineral de arsenopirita, presente en los concentrados minerales de los metales base, es severamente penalizado, y requiere de un tratamiento especializado durante las operaciones de fusión. Sin embargo, la eliminación del sulfuro de arsénico durante la flotación convencional usando xantato, es difícil, debido al hecho de que tienen un comportamiento similar al de los minerales valiosos con los cuales están asociados, por lo que el xantato usado como colector de los sulfuros de valor, también se absorbe sobre la superficie de la arsenopirita flotando junto con los minerales de valor [32].

La presencia de arsenopirita en los concentrados minerales de sulfuro de metal base, contamina tanto el metal fundido como el medio ambiente debido a la formación de óxidos de arsénico gaseosos. Por lo que, la eliminación de arsénico de los concentrados minerales requiere de la inhibición de su flotación mediante el empleo de reactivos depresores, los cuales deben ser de bajo costo, y amigables con el medio ambiente. Como por ejemplo el uso de hipoclorito de calcio como agente oxidante de las superficies minerales y humato de sodio como depresor del mineral de arsenopirita, mejorando la depresión de la especie contaminante [11, 24, 35].

Industrialmente, los enfoques desarrollados para eliminar o separar el arsénico del concentrado mineral, se basa en técnicas de oxidación selectiva, o bien en el aprovechamiento del efecto del potencial óxido reducción de la pulpa para proveer una flotabilidad selectiva de los sulfuros valiosos respecto de los sulfuros de arsénico “la arsenopirita”. Se sabe que el cianuro de sodio es considerado como un reactivo eficiente en la depresión de arsenopirita. Por otra parte, el cemento portland es un reactivo depresor efectivo de especies minerales conteniendo arsénico en la separación de galena [11].

Junto a esto, durante la flotación de los sulfuros de valor, es una práctica común agregar reactivos activadores de superficie, tales como sulfatos de cobre, sulfatos de zinc, sin embargo, tal como se ha demostrado en anteriores trabajos de investigación, estos pueden influir significativamente en la activación de las especies sulfurosas indeseables como la arsenopirita contaminando los concentrados minerales de sulfuros de metal base provocando graves problemas de contaminación y económicos.

En este trabajo de investigación, se plantea investigar el efecto de diversos reactivos depresores de sulfuro de arsénico “mineral de arsenopirita” durante la flotación para deprimir la arsenopirita; tales como combinaciones de silicato de sodio y sulfato de aluminio, mezclas de sales de magnesio-amonio y cemento portland. Mediante el análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier se estudiará el mecanismo de depresión de arsenopirita impuesto por los reactivos depresores empleados durante la flotación.

### **1.3 Objetivo general.**

Estudiar el comportamiento de la arsenopirita durante la flotación sin colector, en presencia de reactivos inorgánicos depresores de superficie.

### **1.4 Objetivos particulares.**

- Caracterizar el mineral de estudio mediante técnicas instrumentales de: microscopía electrónica de barrido en conjunto con microanálisis por dispersión de energías (MEB – EDS), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR y potencial zeta  $\zeta$  (mV), para determinar la composición química semicuantitativa, las principales fases mineralógicas, los compuestos covalentes presentes superficialmente y la carga superficial aparente, respectivamente.
- Llevar a cabo la flotación sin colector de arsenopirita en presencia de una combinación de; sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en proporciones de 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 y  $0.6 \text{ gTon}^{-1}$  como agente depresor para determinar la activación o depresión de la especie mineral.
- Llevar a cabo la flotación de arsenopirita en presencia de una mezcla de reactivos compuesta de 0.5 M  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 1.5 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente depresor para determinar el mecanismo de activación o depresión de la especie mineral en ausencia de colector.
- Realizar la flotación de arsenopirita en presencia de diferentes concentraciones de reactivo depresor cemento portland compuesto por silicato tricálcico 40%, di cálcico 32 %, aluminato tricálcico 10%, ferro aluminato tetracálcico 9 y sulfato de calcio 2.3 %, con la finalidad de determinar el efecto negativo o positivo en la flotación de arsenopirita.
- Realizar la termodinámica del proceso de flotación de arsenopirita en presencia de diferentes reactivos depresores.



## Capítulo II Antecedentes.

### 2.1 El arsénico y la arsenopirita.

El arsénico elemental ocurre en dos formas sólidas: amarillo y gris metálico, tiene una gravedad específica de  $1.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y  $5.73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  respectivamente. El arsénico gris, sublima a  $614 \text{ }^\circ\text{C}$  y tiene una temperatura crítica de  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se cree que Alberto Magno obtuvo el elemento en 1250 d.C. En 1649 Schroeder publicó dos métodos para obtener el elemento. Se encuentra nativo, en los sulfuros realgar y oropimente, como arseniuros y sulfoarseniuros de metales pesados, como óxido, y como arseniato [36].

Conocido en un principio como mispiquel, o arsenopirita, ( $\text{FeSAs}$ ) es el mineral más común de arsénico, el cual al calentar el arsénico sublima dejando un sulfuro ferroso. El elemento es de color gris acero, sólido muy frágil, cristalino, semimetálico; se empaña en el aire, y cuando se calienta se oxida rápidamente a óxido de arsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) con olor a ajo. El arsénico y sus compuestos son venenosos. La exposición al arsénico y sus compuestos no debe exceder en más de  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{m}^3$  [36].

El arsénico también se usa para la pirotecnia. Los compuestos más importantes son el arsénico blanco ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), el sulfuro, el verde París  $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2\cdot\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , arseniato de calcio y el arseniato de plomo; los tres últimos han sido utilizados como insecticidas agrícolas y veneno para ratas. La prueba de Marsh utiliza la fácil formación, y descomposición de arsina ( $\text{AsH}_3$ ). El arsénico está disponible en forma de alta pureza, y ha encontrado un uso como agente de dopaje en estado sólido en dispositivos como transistores [36].

El arseniuro de galio se usa como material láser para convertir la electricidad directamente en luz coherente. El arsénico natural está hecho de un isótopo  $^{75}\text{As}$ . Se conocen otros treinta isótopos e isómeros radiactivos. El arsénico 99 % pureza cuesta alrededor de 75 dólares los 50 g. El arsénico purificado con una pureza de 99.9995% cuesta alrededor de 50 dólares por gramo [36].

La arsenopirita FeAsS de estructura monoclinica figura 2.1, tiene una densidad de  $6.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$ , con una dureza de 5.8 en la escala de Mohs. Además, la arsenopirita puede presentar una estructura cristalografica triclinica  $a/\text{Å} 5.760$ ,  $b/\text{Å} 5.690$ ,  $c/\text{Å} 5.785$ ,  $\alpha 90.0^\circ$ ,  $\beta 112.23^\circ$ ,  $\gamma 90^\circ$ . Es considerado un mineral semi conductor con una resistividad ( $\rho$ ) de  $20 \text{ a } 300 \times 10^{-6} \text{ ohm}\cdot\text{m}$  [36].

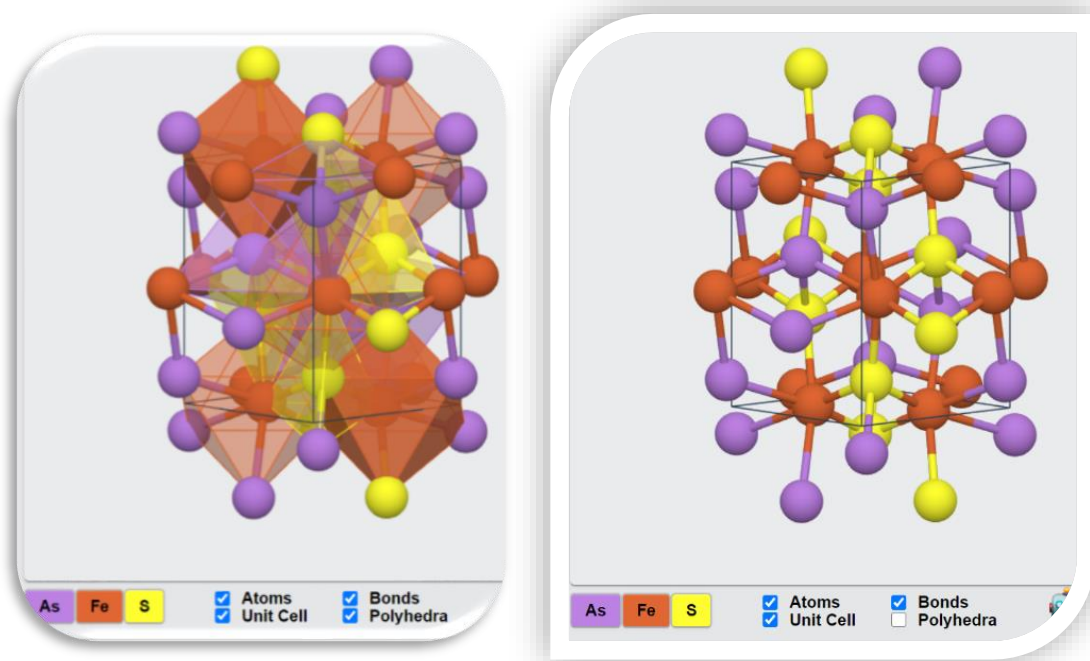


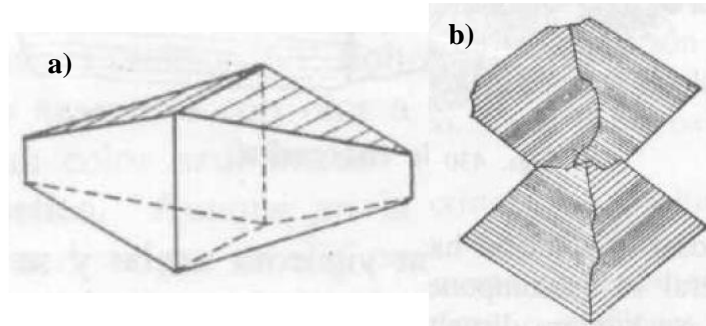
Figura 2.1 Estructura cristalina de la arsenopirita [22].

Los sulfuros forman una clase muy importante de minerales, comprende la mayoría de las menas, con ellos se clasifican también los seleniuros, telurios, arseniuros, antimoniuros, similares a los sulfuros, pero siempre muy raros. La fórmula general de los sulfuros es  $A_mX_n$  en donde A representa los elementos metálicos y X el elemento no metálico [36].

Muchos sulfuros tienen enlaces iónicos, pero otros poseen las propiedades de los metales y tienen enlace metálico, al menos parcialmente, la blenda por ejemplo tiene estructura similar al diamante y este, tiene enlaces covalentes [36].

La arsenopirita monoclinica está constituida por cristales prismáticos paralelos al eje  $c$ , a veces paralelos al eje  $b$ , figura 2.2 (a). La zona del prisma está estriada verticalmente, también

estría en  $\{101\}$ , como se indica en la figura 2 (b). Maclas según  $\{100\}$  y  $\{001\}$ , producen cristales pseudo rómbicos; según  $\{101\}$ , en maclas de contacto o compenetración pueden ser polisintéticas; según  $\{012\}$ , con producción de grupos ternarios en estrella figura 3 [37]



*Figura 2.2 Cristales de mineral de arsenopirita.[37].*

La arsenopirita tiene un brillo metálico. Color blanco plata, raya negra opaca. Su composición es esencialmente sulfoarseniuro de hierro  $\text{FeAsS}$ . Fe 34.3 %, As 46 %, S 19.7 %, una parte del hierro puede estar sustituida por cobalto [37].

El mispiquel o arsenopirita es el mineral de arsénico más común. Se halla asociado a menas de estaño y tungsteno en depósitos formados a alta temperatura en filones hidrotermales, asociado a menas de plata, cobre, galena, pirita y calcopirita, frecuentemente asociado con oro. A menudo se encuentra diseminado en pegmatitas en depósitos metamórficos y calizas cristalinas [37].

Las menas de arsenopirita se emplean para la producción de arsénico, recuperado en forma de óxido como subproducto de la fusión de menas arsenicales de cobre, oro, plomo y plata. El arsénico metálico se emplea en algunas aleaciones especialmente en las de plomo, para fabricar perdigones. Sin embargo, se emplea principalmente en forma de arsénico blanco u óxido arsenioso, en medicina, insecticidas, criptogámicos, pigmentos, y fabricación del vidrio. Los sulfuros de arsénico se emplean en pinturas y fuegos artificiales [37].

## 2.2 Flotación de arsenopirita.

Principalmente el mineral de Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) se asocia con otros minerales tipo sulfuro como: la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y pirita ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ). No obstante, se requiere reducir su contenido en los concentrados tanto como sea posible, ya que es una impureza duramente penalizada en el costo por tonelada de concentrado de cobre, zinc o plomo. Otras veces es deseable recuperar este mineral, debido a su asociación con oro, “arsenopirita aurífera” [38].

De estudios previos, se ha concluido que la pobre recuperación de arsenopirita por flotación de un mineral proveniente de Rio Paracatu Mineralcao (RPM) [39] se atribuye a la formación de óxido / hidróxido en la superficie. En un sistema arsenopirita/xantato, se considera que el dixantogeno es la especie que se absorbe sobre la superficie de la arsenopirita dejando una superficie hidrofóbica [39].

Mientras que, la especie xantato se quimio absorbe a la superficie del mineral de arsenopirita. Por otro lado, el ion cobre puede emplearse para activar la arsenopirita y mejorar su recuperación. La depresión de la arsenopirita puede lograrse usando agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, dióxido de manganeso y ácido hipocloroso [40].

La arsenopirita flota bien usando xantato como colector. En donde la oxidación de los iones xantato ( $\text{X}^-$ ) a dixantogeno ( $\text{X}_2$ ) es atribuido al mecanismo a través del cual el colector se adsorbe en la interfaz arsenopirita / solución acuosa, la superficie de arsenopirita actúa como catalizador para la reacción de oxidación, produciendo iones  $\text{OH}^-$  como producto de reacción. A través de este mecanismo, la superficie de arsenopirita se vuelve hidrofoba [41].

En consecuencia, la flotación debería verse mayormente afectada por el estado de la superficie mineral, que, por el pH, o el potencial redox de la pulpa, o la longitud de cadena de alquilo del colector o los reactivos que promueven o inhiben la reacción de oxidación de xantato [41, 42].

La selectividad de la flotación depende del potencial redox de la pulpa obtenido durante el acondicionamiento. En un proceso de flotación general o bulk. Se descubrió que, el control preciso del potencial redox es esencial para prevenir la depresión de la arsenopirita. La formación de dixantogeno sobre la superficie se ve favorecido con un valor de pH ligeramente ácido. Además, recientemente se mostró que se obtiene una alta recuperación durante la flotación a un pH de 4 a 5 en presencia de xantato de etílico y amílico de potasio [16].

En estos valores de pH (4 – 5), el dixantogeno es muy estable [43]. Su formación ocurre en bajas concentraciones de iones xantato y con mayores longitudes en la cadena hidrocarbonada [44]. Por lo tanto, con menores cantidades de colector con una longitud de cadena más larga, como el amil xantato, promueve que el mineral sea flotable, en comparación con los de longitud de cadena corta, como el xantato etílico. Además, esto ha sido demostrado en la flotación usando xantato etílico y exilio. [45, 46].

En otro trabajo, se estudió la influencia de la interacción galvánica que se lleva a cabo durante la molienda con medios de molienda de acero inoxidable, aceros al cromo y de cerámica en la flotabilidad de arsenopirita. Los resultados presentados indican, que el medio de molienda más activo electroquímicamente tiene una mayor interacción galvánica entre la arsenopirita y el medio de molienda, y por lo tanto mayor es la cantidad de especies hidrofílicas oxidadas y de óxido de hierro en la superficie del mineral [46].

Estas especies hidrofílicas tipo óxidos de hierro afectan la flotabilidad de partículas finas de arsenopirita, mientras el ion cobre II mejora la flotabilidad del mineral. La recuperación por flotación, del mineral de arsenopirita incrementa con la cantidad de cobre adicionado a la pulpa, no obstante, la arsenopirita presenta buena flotabilidad en ausencia de iones cobre, bajo muchas condiciones de molienda con medios de acero al cromo y de cerámica excepto con los de acero dulce [47].

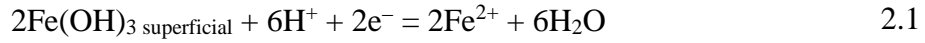
Para que la arsenopirita molida con medios de acero dulce presente buena flotabilidad necesita de la adición de iones cobre. Mientras la flotabilidad de arsenopirita molida con

medios de molienda de acero al cromo con distintos porcentajes de cromo aumenta solo 15 % pero necesitando de la adición de ion cobre. Por otra parte, el incremento de la adición de EDTA a la pulpa obtenida en la molienda con medios de acero alto cromo presentó la disminución de la recuperación de arsenopirita por flotación [47].

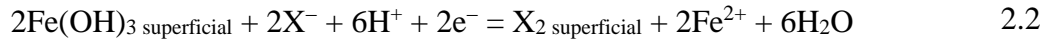
Por otro lado, en el caso de arsenopirita aurífera, debido a su valor económico este mineral se concentra por flotación, usando como colector dodecil mercaptano terciario (DMT). Donde, el empleo de una mezcla de xantato butílico de sodio – DMT y  $\text{CuSO}_4$  como activador, forma una pulpa débilmente alcalina ajustando el pH con NaOH, se obtiene una óptima recuperación de oro asociada con sulfuros auríferos [48].

El oro generalmente ocurre en asociación con minerales sulfuros incluyendo la pirita, arsenopirita y calcopirita. Para procesar minerales de oro se utilizan muchas técnicas, como separación por gravedad, cianuración y flotación de espuma. Se ha propuesto el uso de DMT debido a la pobre flotabilidad del mineral de arsenopirita y al alto contenido de carbonato en el mineral, se emplea ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$  como modificador y activador [48]. Para posteriormente emplear como colectores xantato butílico de sodio y ditiofosfato dibutil amonio, esto conduce a usar una gran cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alrededor de  $6.5 \text{ kg} \cdot \text{T}^{-1}$  resultando un incremento en los costos por tonelada de concentrado y acelerando la corrosión de los equipos además de los riesgos que involucra el transporte y manejo de ácido sulfúrico. Por tal razón investigaciones más recientes han recomendado el uso de dodecil mercaptano terciario (DMT) y pulpas ligeramente alcalinas logrando 70 % de recuperación con  $100 \text{ g} \cdot \text{T}^{-1}$  de DMT y  $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de cobre como sulfato de cobre [13].

La ecuación. 2.1 y 2.2 muestran, que el incremento del pH conduce a la transformación de los iones xantato a di xantato. En consecuencia, el pH es de suma importancia en la flotación de arsenopirita. Los valores de pH ácidos conducirán a la formación de di xantato, aun en bajas concentraciones de iones xantato, mientras que a pH alcalino se necesitará una mayor concentración de iones xantato. Este hecho, se ha comprobado por la termodinámica, corroborado por estudios de micro flotación [13].



$$\Delta G^\circ_{298.15} = -187.93 \text{ KJ/mol}$$



La figura 2.3 muestra la flotabilidad (respuesta a la flotación) de arsenopirita en función de la concentración de xantato isopropílico a diferentes valores de pH, (4, 6 y 10). Como se aprecia, la flotación se ve favorecida al disminuir la concentración de xantato y el pH.

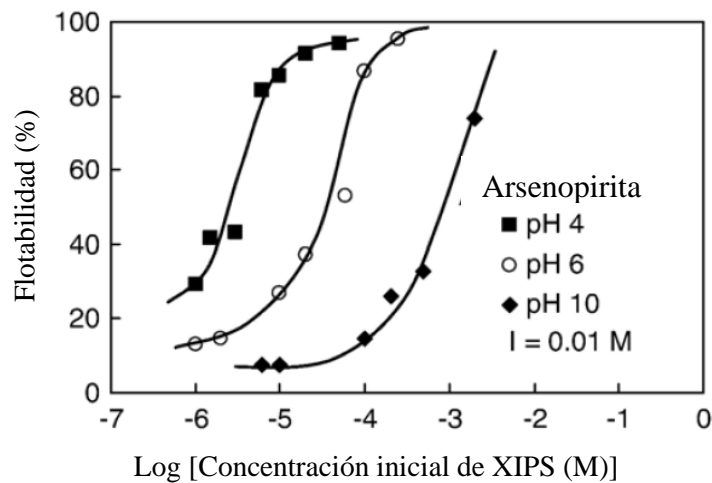


Figura 2.3 Flotabilidad de arsenopirita en función de la concentración inicial de xantato isopropílico de sodio (XIPS) a varios valores de pH [13].

### 2.3 Efecto del potencial redox $E_H$ en la flotación de arsenopirita.

La figura 2.4 muestra la recuperación por flotación de arsénico como arsenopirita en función del pH usando 30 y 60 g·T<sup>-1</sup> de xantato isopropílico. Se grafica también en función del potencial redox  $E_H$ , valor obtenido al final de la etapa de acondicionamiento. El  $E_H$  disminuye con el pH junto con la recuperación de arsenopirita. Esta recuperación es mayor a pH 4 y 6 para 30 y 60 g·Ton<sup>-1</sup> de xantato respectivamente, tal como han reportado otros autores [18, 49].

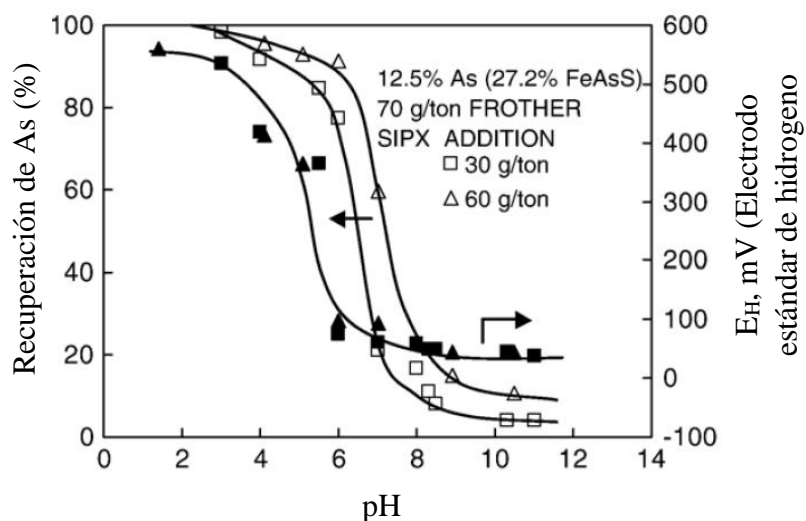


Figura 2.4 Recuperación de arsénico en función del pH, en la flotación de un mineral de arsenopirita usando 30 y 60  $g \cdot T^{-1}$  de xantato isopropílico de sodio y 70  $g \cdot T^{-1}$  de espumante. También se presenta el  $E_H$  en función del pH en la etapa de acondicionamiento antes de la flotación [18].

Por otro lado, los datos de recuperación de arsenopirita presentados en la Figura 2.5 se grafican en función del  $E_H$ . Tanto al final de la etapa de acondicionamiento (línea punteada) como durante la flotación (línea continua) en la figura 2.5. Las líneas verticales punteadas indican el potencial reversible para el par  $X^- / X_2$ , para las dos concentraciones de colector, equivalente a  $5.2 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  respectivamente.

Los potenciales reversibles de la oxidación de los iones de xantato isopropilo ( $X^-$ ) a, di-isopropil xantogeno ( $X_2$ ), se calcularon mediante datos termodinámicos reportados en la literatura [45]. Como se ve en la figura 2.5, los valores de  $E_H$  al final de las pruebas de flotación son mayores que los de etapa de acondicionamiento, esto se debe a la oxidación de la pulpa por el oxígeno del aire usado en la flotación. Se observa que el límite entre la flotación y depresión de arsenopirita está marcado por el potencial reversible  $X^- / X_2$ .



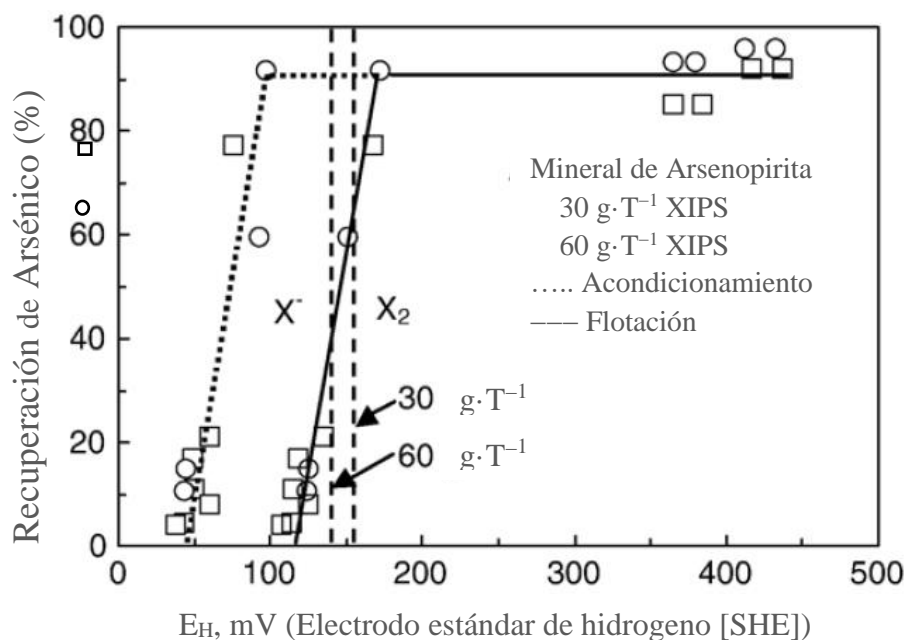


Figura 2.5. Recuperación de arsénico en función de  $E_H$  al final de la etapa de acondicionamiento (línea punteada) y en la etapa de flotación (línea continua) de un mineral de arsenopirita que analiza 12.5% As (27.2% FeAsS) usando 30 y 60 g·T<sup>-1</sup> de xantato isopropílico de sodio y 70 g·T<sup>-1</sup> de espumante [45].

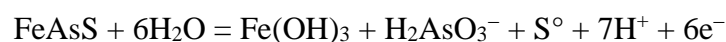
Si durante la flotación se tienen valores de  $E_H$  por debajo del potencial reversible del par  $X^-/X_2$ , la recuperación de arsenopirita es baja debido a que no se lleva a cabo la formación de dixantogeno. Similares resultados se han presentado en la bibliografía [50], en donde para fijar el potencial de pulpa se usaron iones sulfito, ion sulfuro y ditionito para establecer un potencial redox donde el xantato no forme dixantogeno en la pulpa. La figura 2.5 muestra los valores de  $E_H$  en la etapa de acondicionamiento lo cual puede usarse para controlar la flotación y depresión de arsenopirita

Sin embargo, es de esperarse que para que se dé una depresión exitosa de arsenopirita los valores de  $E_H$  de la etapa de acondicionamiento no cambien, no obstante, el aire inyectado durante la flotación aumenta las condiciones para la formación de di xantato dando como resultado la flotación de la arsenopirita [50].

Por lo tanto, a valores de pH elevados, la depresión de la arsenopirita se verá afectada, debido a que estas condiciones dan valores de  $E_H$  por debajo del potencial reversible del par redox  $X^-/X_2$  [50].

## 2.4 Oxidación y potencial zeta de Arsenopirita.

Se ha reportado en la literatura, que la oxidación de arsenopirita en medio alcalino se da por los siguientes mecanismos, en dos etapas ecuación 2.3 y 2.4 respectivamente: Primera etapa: la arsenopirita en un medio acuoso reacciona para formar hidróxido férrico, ácido arsenical, azufre y ion hidrógeno, por lo que el pH de la pulpa conteniendo la arsenopirita cambia a un estado ácido.



2.3

$$\Delta G^\circ_{298.15} = +176.71 \text{ KJ/mol}$$

Segunda etapa



2.4

$$\Delta G^\circ_{298.15} = +109.612 \text{ KJ/mol}$$

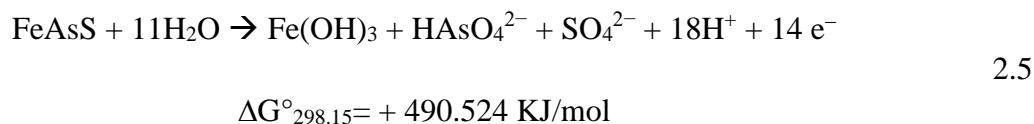
Mediante estudios electrocinéticos de potencial zeta ( $\zeta$ ) mV, se ha estudiado la oxidación superficial de arsenopirita usando como oxidante peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La figura 2.6 muestra los valores del potencial zeta del mineral de arsenopirita no oxidado y oxidado, en función del pH. Para oxidar la superficie de arsenopirita, se acondicionó la pulpa empleando  $2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 6 durante 5 y 15 min. Entonces, el pH se ajustó al valor deseado y se acondicionó por otros 15 min. Después, se registró el potencial redox en la pulpa el cual se convirtió a  $E_H$ , y finalmente se determinó el potencial zeta.

Como se observa en la figura 2.6 la oxidación del mineral desplaza el punto isoeléctrico (PIE) de un pH 2.5 a 4.2, y el potencial zeta se vuelve más negativo en el rango de pH de 5 a 11. Este cambio en el PIE no se afectó por la extensión del tiempo de acondicionamiento de 5 a 15 min, lo que indica que la composición superficial de arsenopirita no cambia después de 5 minutos de acondicionamiento. El cambio en el PIE puede explicarse por la formación de hidróxido férrico sobre arsenopirita [32].

La figura 2.6 (a) muestra que el PIE o punto de carga cero para la arsenopirita sin oxidar se produce a un pH de 2.5, similar al reportado previamente [51-53] otros autores han encontrado este valor a pH 4.0 [49] y pH 5.0 [43]. En otros trabajos se muestran los resultados del potencial zeta con un punto isoeléctrico cercano a pH 2. Estas diferencias en los valores del punto isoeléctrico reflejan un nivel diferente de oxidación superficial de la arsenopirita [32].

De la literatura se indica que se efectuaron un segundo conjunto de pruebas implicando la oxidación de la arsenopirita. con peróxido de hidrógeno a pH 11. Los valores de potencial zeta obtenidos fueron idénticos a los presentados en la figura 2.6., no mostrados en este texto. Mientras que, el incremento del valor negativo del potencial zeta en el rango de pH de 5 a 11 puede estar asociado con la adsorción de los aniones arseniato,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ .

Como se aprecia en la figura 2.7. Los valores de  $E_H$  de la pulpa para los estudios electrocinéticos están en la zona de estabilidad de las especies arsénico V. Las especies oxidadas de la arsenopirita resultantes son las mostradas en la ecuación 2.5 [32].



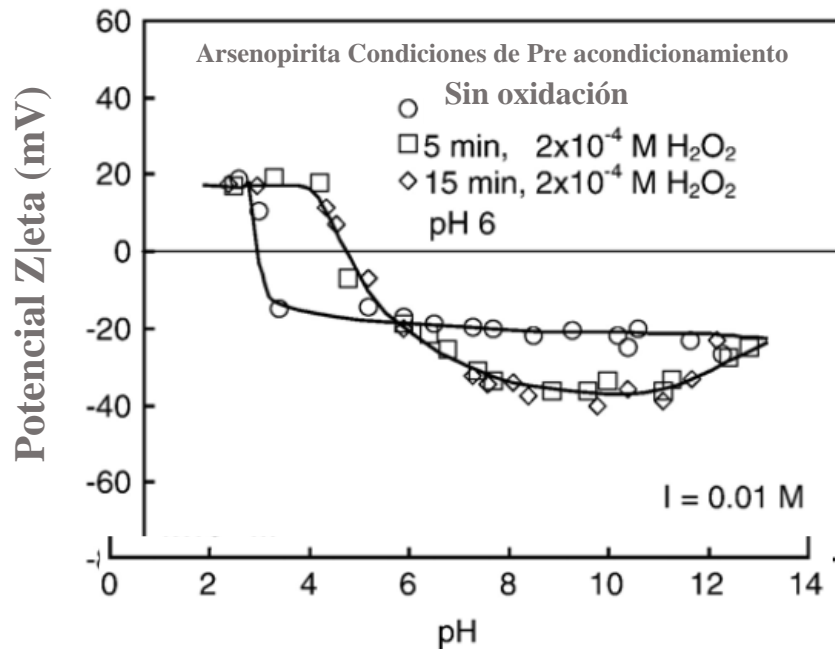


Figura 2.6 Potencial Zeta de arsenopirita no oxidada y oxidada en función del pH. La oxidación de arsenopirita se realizó con  $H_2O_2$  durante 5 y 15 min a pH 6 [32].

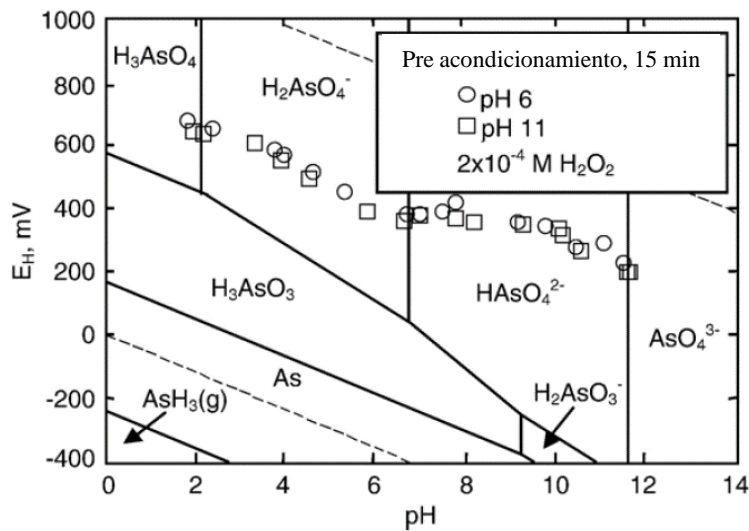


Figura 2.7 Diagrama de  $E_H - pH$  de las especies de arsénico, con una concentración de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Los valores de  $E_H$  en las suspensiones pre acondicionadas con  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  de  $H_2O_2$  por quince minutos a dos distintos pH (6 y 11) graficados en función del pH [35].

Los valores de  $E_H$  medidos para este conjunto de pruebas se superponen en el diagrama  $E_H$ -pH para el arsénico presentado en la Figura 2.7. Para apoyar esta discusión, se determinaron las propiedades electrocinéticas del hidróxido férrico en ausencia y presencia de  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de As (V) como  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ . Los resultados del potencial zeta se presentan en la Fig. 2.8 (b).

Donde el hidróxido de hierro  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  está en equilibrio con las especies complejas de Fe (III) tales como  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{acuoso})$  mientras la especie  $\text{HAsO}_4^{2-}$  está en equilibrio con  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$ . La formación de especies de hidróxido férrico y arseniato en la superficie de arsenopirita oxidada ha sido confirmada tanto por estudios de XPS [51] y FTIR [41, 39]. Los valores de  $E_H$  están todos en la región de estabilidad del ion sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Los estudios electrocinéticos de la arsenopirita y del hidróxido férrico, revelan que hay una unión específica entre el hidróxido férrico y los iones arseniato. Como se observa en la figura 2.8(b), el punto isoeléctrico del hidróxido férrico se produce a pH 8.2 y disminuye a pH 7,4 en presencia de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ . Con una concentración de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ , el punto isoeléctrico disminuye a un pH aún más bajo, cercano al de la arsenopirita oxidada [6].

El cambio en el comportamiento electrocinético del hidróxido férrico por los iones de arseniato puede ser atribuido a la quimisorción de arseniato. La similitud entre el potencial zeta de la arsenopirita oxidada y del hidróxido férrico en presencia de iones arseniato es una prueba de que los aniones arseniato se absorben específicamente en sitios de hidróxido férrico en la superficie de arsenopirita.

Los estudios de espectroscopía realizados previamente han revelado la incorporación del ion arseniato en el hidróxido de hierro formado en la superficie de arsenopirita [32].

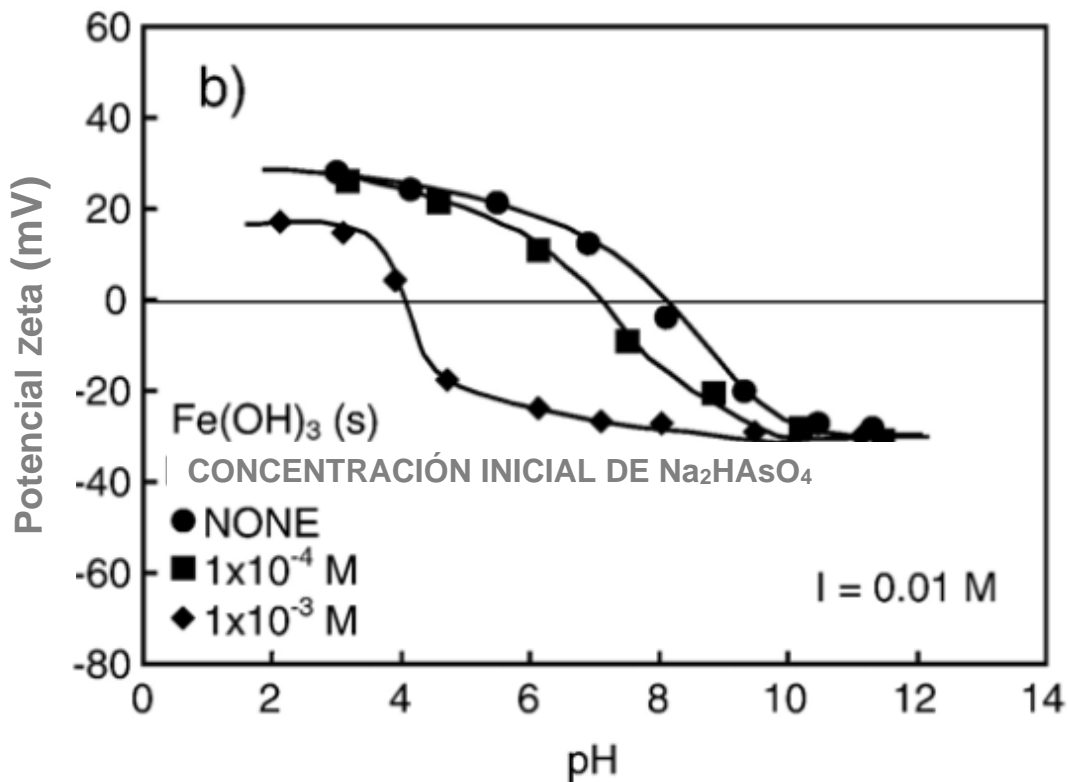


Figura 2.8 (b) Potencial Zeta de partículas de hidróxido férrico en función del pH en ausencia y presencia de  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>.

## 2.5 Depresión de arsenopirita.

Se ha investigado la depresión y/o activación de arsenopirita en presencia de xantato isopropílico, evaluando el papel del pH y el potencial redox de la pulpa (EH) para controlar la flotación y la depresión de arsenopirita través de estudios sobre micro flotación de cristales de arsenopirita. Los autores establecen que la transición entre la flotación y la depresión de arsenopirita es debido al potencial reversible del xantato / par dixantogeno.

Estableciendo que la adsorción de iones arseniato, es el mecanismo involucrado en la depresión de arsenopirita usando oxidantes. Este enlace químico de las especies arseniato e hidróxido férrico sobre la superficie de arsenopirita, es sugerido como el mecanismo

responsable de la depresión de arsenopirita. Cabe recalcar que la flotación de arsenopirita (FeAsS) es relevantemente importante.

Por lo tanto, se requiere una alta flotabilidad, cuando se tiene un mineral de arsenopirita aurífero esto con la finalidad de aumentar la recuperación de oro. Por ejemplo, cuando el mineral contiene pirita con contenidos importantes de oro y arsenopirita sin valores de oro, primero se recupera un concentrado bulk de pirita-arsenopirita, en este caso la ganga es la arsenopirita la mejora del proceso de separación se consigue mediante la flotación selectiva de pirita y la depresión de arsenopirita. Es importante eliminarla del concentrado de pirita aurífera debido a que disminuye la calidad del concentrado y afecta severamente su comercialización. Cualquier especie de arsénico en los concentrados está altamente penalizado debido a los altos costos de su control en desechos gaseosos para la producción de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  [16].

La depresión de arsenopirita se realiza a un pH elevado y en presencia de oxidantes, como el peróxido hidrógeno ( $H_2O_2$ ), permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) y ácido hipocloroso ( $HClO$ ) [46]. Se ha encontrado que una mezcla de sales de amonio y magnesio, son depresores efectivos [13]. Además, en la literatura se ha reportado que los iones de estroncio y bario promueven la depresión de arsenopirita e inhiben la activación por efecto de los iones de cobre [51].

La depresión de arsenopirita se basa en la formación de una capa de productos de oxidación compuesto de hidróxido férrico ( $Fe(OH)_3$ ). Se han detectado especies de arseniato en la superficie después de la oxidación [32]. Mientras que el permanganato de potasio ha sido utilizado exitosamente como oxidante a escala industrial para deprimir arsenopirita mientras se flota la pirita con un colector del tipo sulfhidrilo de un concentrado general tipo “bulk” de pirita-arsenopirita que contiene oro [52].

La flotación de arsenopirita también se ve afectada al ajustar el potencial redox de la pulpa a valores menores del potencial reversible del par  $X^- / X_2$ , esto es debido a la adición o formación de agentes reductores, como el ion sulfuro ( $S^{2-}$ ), sulfito ( $SO_3^{2-}$ ) y ditionito

( $S_2O_4^{2-}$ ) [14]. Bajo estas condiciones se previene la reacción de oxidación de los iones xantato a dixantogeno [44].

Así también la arsenopirita se puede deprimir selectivamente con sulfito de sodio esto se demostró en las pruebas de limpieza de un concentrado bulk en una columna de flotación a escala industrial. El pH se mantuvo en 8.5. El sulfito de sodio junto con una mezcla de cianuro de sodio y sulfato de zinc proporcionó un concentrado final plomo – plata bajo en arsénico y zinc [14, 44].

Estudios de cristal de campo reportados en la literatura revelan que la arsenopirita se puede representar iónicamente como  $Fe^{3+} (AsS)^{3-}$ . En consecuencia, los iones  $Fe^{3+}$  en la superficie de arsenopirita experimentan hidrólisis dando lugar a especies de oxihidróxido férrico, que pueden actuar como sitios catódicos para la oxidación de los iones xantato [52].

El incremento del pH conduce a la adsorción de los iones xantato a di xantato. En consecuencia, el pH es de suma importancia en la flotación de arsenopirita. Los menores valores de pH conducirán a la formación de di xantato aun con poca concentración de iones xantato, mientras que una alta concentración de iones xantato será necesario a pH más elevado. Este hecho, se ha comprobado por la termodinámica, corroborado por estudios de micro flotación [52].

## **2.6 Activación de la especie mineralógica de arsenopirita.**

Es absolutamente necesario estudiar a fondo los comportamientos de flotación de arsenopirita. Sin embargo, a pesar de su existencia en los depósitos minerales de sulfuros de metales base no se le dedica mucha atención debido a su limitado uso industrial. Hasta ahora la eliminación de arsénico de los minerales de sulfuro sigue siendo un gran proyecto de investigación importante en la industria de procesamiento de minerales.



Los iones de cobre activan la superficie del mineral de arsenopirita, por lo tanto, se reduce la cantidad de xantato necesaria para la flotación [33, 39]. Una vez que ocurre la activación de las partículas de arsenopirita, la depresión es muy pobre [51]. En la bibliografía se establece que la activación causada por el cobre se debe a la formación de arseno sulfuro de cobre ( $\text{CuAsS}$ ) a un pH bajo y cobre arseniato ( $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ ) o arsenito ( $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ ) a pH elevado [51].

El colector entonces se absorbería a estas especies haciendo que la superficie de arsenopirita sea hidrofóbica se ha demostrado que la limpieza ultrasónica de la superficie de arsenopirita mejora la flotación, debido a la eliminación de productos de oxidación superficial. Además, se ha demostrado que la arsenopirita oxidada requiere una dosis más alta de xantato en comparación con arsenopirita sin oxidar [39, 49]

## Capítulo III Experimentación.

### 3.1 Materiales y equipo.

Para llevar a cabo el estudio de los mecanismos de depresión de arsenopirita durante la flotación, se utilizó un mineral de arsenopirita, proveniente de Zimapán, Hidalgo, México, la figura 3.1 muestra una imagen representativa de los macro cristales de arsenopirita empleados. Estos, primero fueron fragmentados hasta un tamaño de aproximadamente 2 milímetros, posteriormente se molieron hasta tamaños de partícula menores a 74 micras en un molino de bolas con un tiempo de molienda de 20 minutos.



*Figura 3.1 imagen de una muestra del mineral de arsenopirita empleado escala cm.*

Las partículas obtenidas se caracterizaron respecto a su tamaño en un analizador de tamaño de partícula por difracción láser marca Beckman Coulter, Modelo LS I3320 la figura 3.2, muestra el equipo empleado. Esta prueba se llevó a cabo para asegurar un tamaño óptimo para la flotación de arsenopirita sin colector, usando reactivos químicos depresores [42]. Para todos los experimentos realizados se usó agua desionizada y reactivos químicos grado analítico la tabla 3.1 enlista los reactivos utilizados en el proceso.



*Figura 3.2 Equipo Beckman Coulter, difracción láser para medir el tamaño de partícula.*

*Tabla 3.1 Reactivos empleados en la investigación.*

<b>Reactivo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Pureza</b>
Silicato de sodio	$\text{Na}_2(\text{SiO}_3)$	95
Sulfato de aluminio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	97
Cloruro de Magnesio	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95
Cloruro de Amonio	$\text{NH}_4\text{Cl}$	98
Hidróxido de amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	99
Cemento portland comercial		
Espumante Metil Isobutil Carbinol MIBC	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	99
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	72
Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	95
Ácido Clorhídrico	$\text{HCL}$	95
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	90

Por otro lado, para la identificación de las fases mineralógicas presentes en el mineral de arsenopirita se empleó un equipo de difracción de rayos X marca Bruker modelo D8 con las siguientes características; radiación de  $\text{Cu } k_{\alpha}$   $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , voltaje de 30 KV, intensidad: de 20 mA, velocidad de Barrido en  $2^{\circ}$  (2 Theta), contador de Centelleo con haz de barrido de  $10^{\circ}$  a  $90^{\circ}$ , Tamaño y Tiempo de paso: 0.02, 0.65 respectivamente. La figura 3.3 muestra el equipo de difracción de rayos X empleado para caracterizar el mineral de arsenopirita e identificar las fases mayoritarias presentes.



*Figura 3.3 Equipo de difracción de rayos X Marca Bruker Modelo D8.*

Para la caracterización química cuantitativa de la arsenopirita, se usó un espectrómetro de plasma por inducción acoplada (ICP) marca Perkin Elmer, Modelo Optima 3000 XL, en el cual se determinó la concentración de los elementos de interés como el arsénico, hierro, azufre, entre otros minoritarios. Para lo cual se pesó por triplicado 0.1 g de mineral finamente pulverizado, se atacó con 10 ml de agua regia (3 partes de HCl y 1 Parte de  $\text{HNO}_3$ ), se calentó hasta casi sequedad, después, se adiciona 5 ml más de agua regia y agua desionizada, se calentó hasta ebullición, posteriormente se filtró y se aforo en 100 ml.

La solución se diluyó tomando un mililitro y se afora nuevamente en 100 ml, la dilución y los estándares de calibración se analizaron en el equipo de ICP. La figura 3.4 Muestra el equipo empleado.



*Figura 3.4 Espectrómetro de plasma por inducción acoplada ICP. Perkin Elmer, Optima 3000 XL.*

La caracterización química semi cuantitativa, el análisis morfológico y el mapeo elemental de las partículas de mineral de arsenopirita se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM 5900 LV, con magnificaciones de hasta 500000X, equipado con un detector de energía retro dispersiva de rayos x EDS marca OXFORD, los análisis se presentan en la sección de resultados. La figura 3.5 muestra el equipo de MEB – EDS empleado.

Además, el mineral de arsenopirita de la malla  $< 200$  ( $< 74 \mu\text{m}$ ) se caracterizó, mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), esta técnica determina enlaces covalentes formados en la superficie del mineral, especies como sulfatos, óxidos, hidróxidos, carbonatos, oxi hidróxidos, oxi sulfatos entre otros se pueden detectar con esta técnica, especies que no son detectables por DRX, o MEB-EDS y aportan información

relevante del estado superficial de las partículas en base a esta especiación determinar cuáles fases favorecen a la depresión o activación de arsenopirita



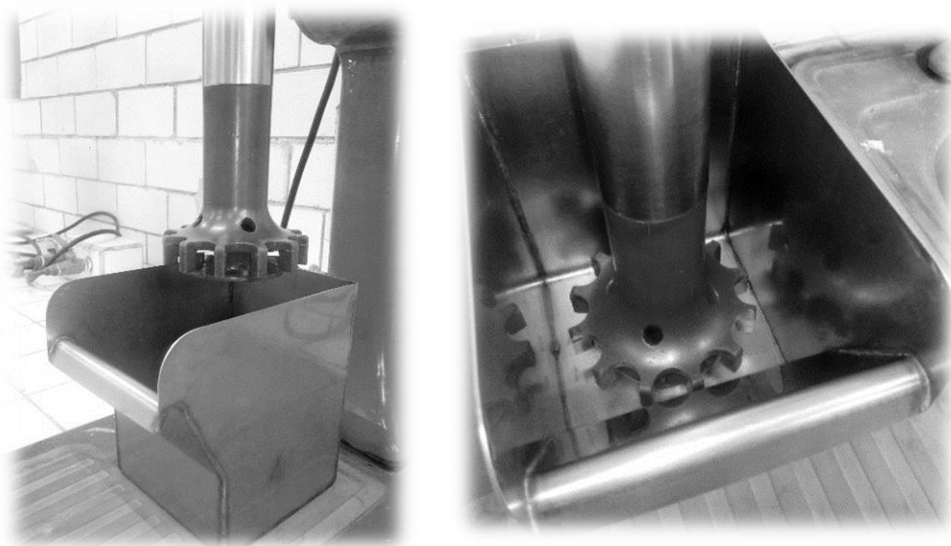
*Figura 3.5 Microscopio electrónico de Barrido. JEOL modelo JSM 5900 LV.*

Para el análisis de FTIR se empleó un espectrómetro marca Perkin Elmer Modelo Spectrum GX, La figura 3.6 muestra a detalle el equipo de FTIR empleado, así como la cámara de análisis. Para efectuar esta caracterización se utilizaron 0.3 g de bromuro de potasio KBr grado infrarrojo, 0.03 g de muestra, se mezclan y comprimen en una prensa hidráulica a una presión de 40 Psi, las pastillas se colocan en la cámara de análisis y se lleva a cabo el infrarrojo.



*Figura 3.6 A) Equipo Infrarrojo (FTIR), marca Perkin Elmer Modelo Spectrum GX B) cámara de análisis.*

Para realizar las pruebas de flotación se usó una celda de 1 L marca Denver, la figura 3.7 muestra el equipo utilizado, la celda fabricada en acero inoxidable, el impulsor y difusor de polipropileno, la velocidad de agitación del impulsor fue de 1200 revoluciones por minuto RPM, medidas con un tacómetro. El aire inyectado a la celda para formar las burbujas es succionado hacia la celda por efecto del movimiento del impulsor [42].



*Figura 3.7 Celda de laboratorio. Marca Denver.*

Durante la etapa de acondicionamiento de la pulpa al principio y al final de la flotación se monitorea en cada adición de reactivos, tanto el pH como el potencial óxido reducción ORP (mV), estas variables se midieron con un potenciómetro, marca Thermo Scientific Orion 3 Star equipado con un electrodo de pH, Ross ultra triode provisto con un sensor de temperatura. Además, se midió la conductividad eléctrica usando un conductivímetro marca Hatch. Además, se determinó, la densidad del mineral usando un picnómetro y empleando el procedimiento descrito en la literatura [12].

$$D = \frac{(M_{pM} - M_{pV})(D_w)}{(M_{pW} - M_{pV}) - (M_{pWM} - M_{pM})} \quad (3.1)$$

Dónde: D es la densidad,  $M_{pM}$  masa del picnómetro vacío con tapón más peso del mineral,  $M_{pV}$  masa del picnómetro vacío,  $D_w$  densidad del agua,  $M_{pW}$  masa del picnómetro con agua y tapón,  $M_{pWM}$  masa del picnómetro con mineral, agua y tapón.

### 3.2 Procedimiento experimental

Una muestra representativa del mineral de arsenopirita se pulverizó en un mortero de ágata y se tamizó, empleando una serie de tamices Tyler, mallas 270 (53  $\mu\text{m}$ ), 325 (45  $\mu\text{m}$ ), 400 (37  $\mu\text{m}$ ), 500 (25  $\mu\text{m}$ ) y finos. Las partículas obtenidas en cada tamiz se trataron en un equipo de ultrasonido empleando como medio dispersante alcohol etílico. Las partículas de mineral lavadas en el ultrasonido se dejaron secar a la intemperie para evaporar el alcohol usado anteriormente, la caracterización se muestra en la sección de resultados.

Para cada una de las pruebas de flotación se utilizó un volumen de 1 L de agua desionizada. El acondicionamiento de la pulpa se realizó dentro de la celda de flotación. Al inicio, con solo el agua, se midió el pH, el ORP y la K, posteriormente se adiciona el espumante metil isobutil carbinol MIBC en una concentración de 60  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), se dio un tiempo de dispersión, posteriormente se agregó el mineral de arsenopirita 4 gramos, tres minutos después se agregaron los reactivos depresores, este procedimiento se repitió para todos los experimentos de flotación efectuados.



Según el caso estudiado se empleó; sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , mezcla de cloruros y cemento portland, individualmente, después de cada adición se midió el pH, el ORP y la conductividad eléctrica registrando los datos. La mezcla de cloruros se preparó en base a la literatura, empleando los reactivos y concentraciones siguientes; 0.5 M de cloruro de magnesio hexahidratado  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.0 M de cloruro de amonio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 1.5 M de hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  [15].

Las cantidades de reactivo depresor evaluadas en la flotación fueron generalmente para todas las pruebas de; 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6  $\text{g} \cdot \text{T}^{-1}$  independientemente, salvo en el caso del sulfato de aluminio y el silicato de sodio estos, se emplearon en conjunto durante la flotación sin colector de la arsenopirita.

Después del acondicionamiento de la pulpa, se inició la prueba de flotación, colectando los derrames de concentrado en tiempos de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos en recipientes de plástico previamente pesados. En cada tiempo de flotación de arsenopirita sin colector, la espuma se ayudó a derramar con un accesorio de material inerte. Una vez concluida la colección de la espuma conteniendo el concentrado se cerró la válvula de aire, este procedimiento se repitió para cada uno de los tiempos estudiados y para todas las pruebas de flotación.

Los derrames de concentrado obtenidos en cada uno de los tiempos de flotación se secaron a temperatura ambiente, pesaron y por diferencia de peso de la charola con y sin mineral se obtuvo la masa de arsenopirita flotada en cada tiempo de flotación, calculando el porcentaje de flotación logrado en cada uno de los tiempos analizados.

Los sólidos más representativos de cada una de las pruebas de flotación se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para identificar las especies covalentes presentes en las superficies del mineral de arsenopirita, y así determinar la especiación superficial y explicar el mecanismo de depresión o activación del mineral durante la flotación.

## Capítulo IV Resultados y discusión.

### 4.1 Caracterización de la arsenopirita.

Las partículas de arsenopirita de la malla 270 se analizaron por difracción de rayos X. La figura 4.1 muestra el patrón de difracción obtenido, se observa, a la arsenopirita como la única fase cristalina mayoritaria, los datos de difracción obtenidos se indexaron usando el software Match 1.1 y de su base datos se obtuvo el patrón de difracción que se ajusta con la muestra mineral caracterizada, siendo la referencia 96 – 900 – 0110.

La arsenopirita se analizó vía ICP tal como se describió en el capítulo III. Los resultados de la caracterización química se presentan en la tabla 4.1, los valores mostrados son el resultado del promedio del análisis por triplicado. Se observa que el elemento mayoritario en el mineral es el arsénico, confirmándose, como una fuente importante y posible fuente de contaminación de cuerpos de agua. Por otra parte, la densidad medida, usando el picnómetro resultó en 5.13 g/cm<sup>3</sup>, lo cual es un valor próximo a lo marcado en la literatura de 5.9 a 6.2 gcm<sup>-3</sup> [12].

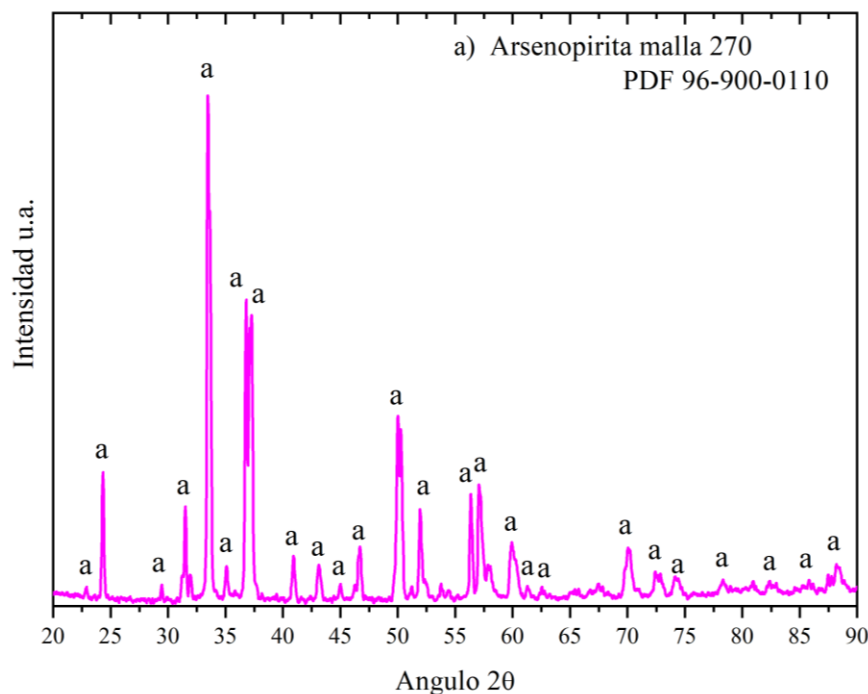


Figura 4.1 Patrón de difracción de rayos X del mineral de arsenopirita malla 270.

Tabla 4.1 Análisis químico cuantitativo vía ICP, de la arsenopirita.

% W/W elemento						
S	As	Fe	Cu	Zn	Sn	Sb
18.11	44.15	33.02	0.015	0.002	0.0011	0.008

En la figura 4.2 se observa una imagen general de MEB a 1500X de las partículas de arsenopirita sin tamizar, todos los tamaños y sin lavado en ultrasonido, estas, tienen una morfología irregular conformada de superficies lisas y bordes angulares. Mientras, la figura 4.3 muestra una imagen de MEB a semi detalle de las partículas de arsenopirita tamizadas a la malla 500, lavadas con ultrasonido, se aprecia, que la superficie se encuentra libre de partículas micrométricas, estas muestran en mayor proporción un área de contacto plano o liso característico del sistema cristalino de la arsenopirita monoclinico la sección de las partículas suele ser rectangular con bordes deformados.

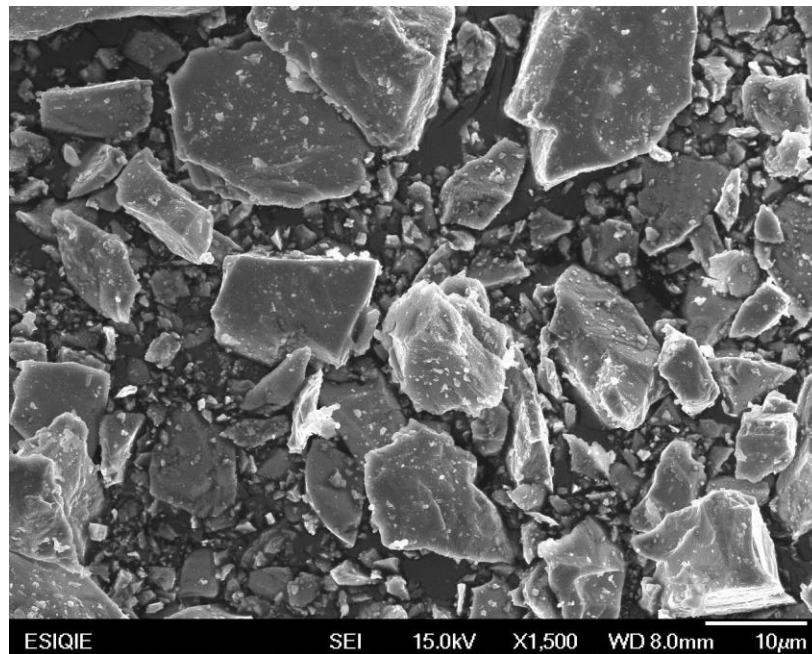
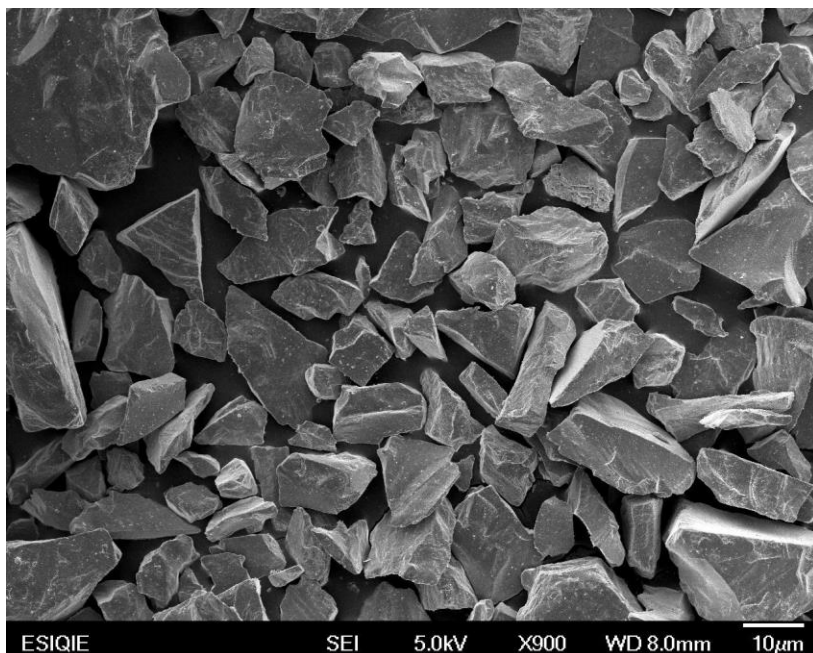


Figura 4.2 Imagen de MEB de las partículas de arsenopirita sin tamizar y sin lavado.



*Figura 4.3 micrografía de MEB de las partículas de arsenopirita tamizadas y lavadas.*

De la figura 4.3 se observa que las partículas de arsenopirita generalmente presentan una morfología compuesta de bordes angulares, superficies planas y libres de micropartículas, esto se debe a que durante el lavado ultrasónico se desprenden de la superficie dejando libres las superficies de arsenopirita.

La figura 4.4 muestra el mapeo de la distribución elemental de las partículas de arsenopirita; el microanálisis semicuantitativo por dispersión de energías y el espectro de EDS. El análisis vía MEB en conjunto por EDS no detectó, alguna otra especie metálica, solamente, los elementos característicos de la arsenopirita, arsénico 36.16 %, hierro 22.51 %, azufre 40.45 % y oxígeno 0.88 %. El azufre es el elemento más abundante, por lo tanto, la arsenopirita es estequiométricamente rica en azufre y pobre en hierro. Cabe citar que estos datos difieren del análisis de ICP, debido a la naturaleza de los obtenidos por microscopía los que se consideran semicuantitativos.

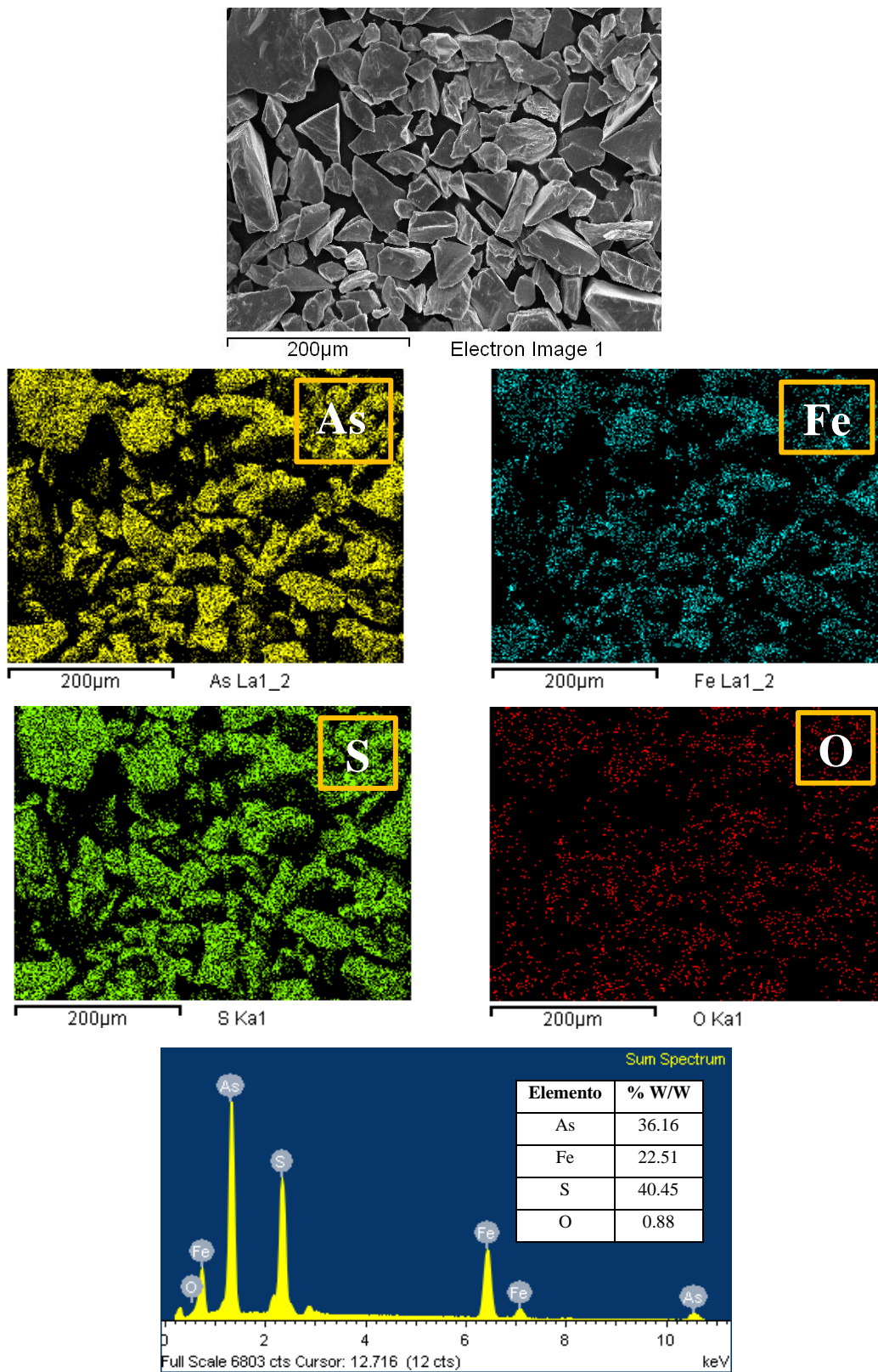


Figura 4.4 Mapeo elemental, microanálisis semi cuantitativo y EDS de la arsenopirita.

Por otro lado, debido a la naturaleza química de la superficie de arsenopirita, esta tiende a absorber oxígeno dando a lugar a la oxidación de los elementos en la última capa atómica del mineral, esto durante el pulverizado en el mortero de ágata, tanto el hierro como el azufre, pueden formar especies oxidadas de hierro tales como; los sólidos de óxido - hidróxido de hierro siendo los más comunes y termodinámicamente más estables; hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , goetita  $\alpha\text{-FeOOH}$  y magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y en menor proporción, consideradas como fases meta estables maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lepidocrocita  $\gamma\text{-FeOOH}$ , akaganeita  $\beta\text{-FeOOH}$ , feroxihita,  $\delta\text{-FeOOH}$  y ferrihidrita  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , donde, tanto la feroxihita, como las formas gamma son ferromagnéticas

La figura 4.5 presenta los resultados obtenidos en el estudio de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, esta técnica, aporta información acerca de la presencia de compuestos que poseen un enlace covalente, tales como son los óxidos, hidróxidos, oxi hidróxidos, sulfatos carbonatos entre otros. La figura 4.5 muestra el espectro de infrarrojo obtenido para la arsenopirita, tamaño de partícula de  $53\ \mu\text{m}$  (malla 270), se tiene una fuerte banda de absorción en alrededor de  $1636\ \text{cm}^{-1}$  asignada al modo vibración de flexión de las moléculas de agua absorbidas, formando el grupo  $\text{Fe} - \text{OH}$ . Mientras, la banda en alrededor de  $1383\ \text{cm}^{-1}$  se asigna a la química absorción del oxígeno con el azufre  $\text{S} = \text{O}$  [54].

Además, se distingue claramente la formación de sulfato, coordinado con el hierro contenido en la arsenopirita, de manera bidentada con cuatro bandas de absorción ubicadas en  $1034\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1058\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1114\ \text{cm}^{-1}$  y  $1163\ \text{cm}^{-1}$ . Mientras la banda en alrededor de  $898\ \text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración del grupo  $\text{Fe} - \text{O}$  de la goetita. El hierro presente en la estructura de la arsenopirita da a lugar a la formación de varias fases oxidadas de hierro.

Por ejemplo, se ha reportado que las bandas de absorción en  $540\ \text{cm}^{-1}$  y  $617\ \text{cm}^{-1}$ , están asociadas con la presencia de akaganeita  $\beta\text{-FeOOH}$ , mientras, la banda en alrededor de  $660\ \text{cm}^{-1}$  es atribuida al grupo de enlace  $\text{Fe} - \text{O}$  de un oxi hidrox sulfato de hierro identificado previamente por otros autores [54]. La exposición de nuevas superficies de arsenopirita durante el pulverizado en mortero de ágata y el lavado ultrasónico usando alcohol no solo oxida al hierro del mineral, también al arsénico.

Las bandas de adsorción en  $438\text{ cm}^{-1}$ ,  $461\text{ cm}^{-1}$  y  $1383\text{ cm}^{-1}$ , evidencian, además, la presencia enlaces de vibración del arsénico y el oxígeno As – O formando óxidos de arsénico, la identificación de estos enlaces de vibración se apoyó en la obtención de espectros de infrarrojo de reactivos químicamente puros al 99.99% de pentaóxido de arsénico  $\text{AsO}_5$ , arseniato de sodio  $\text{AsHNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y arseniato de potasio  $\text{AsH}_2\text{KO}_4$ , figuras 4.6, 4.7 y 4.8 respectivamente.

Estas figuras 4.6 a 4.8 muestran las principales bandas de absorción de las especies de arsénico y se grafican en función de la absorbancia de luz, respecto a la figura 4.5 que se grafica en función de la transmitancia, las señales son inversamente proporcionales, los infrarrojos serán empleados además en la identificación de las bandas de absorción presentes en los productos de la flotación/depresión de arsenopirita. Por último, de la figura 4.5 se tiene una banda de enlace en  $418\text{ cm}^{-1}$  está indica la presencia de enlaces As-O del  $\text{AsO}_5$ .

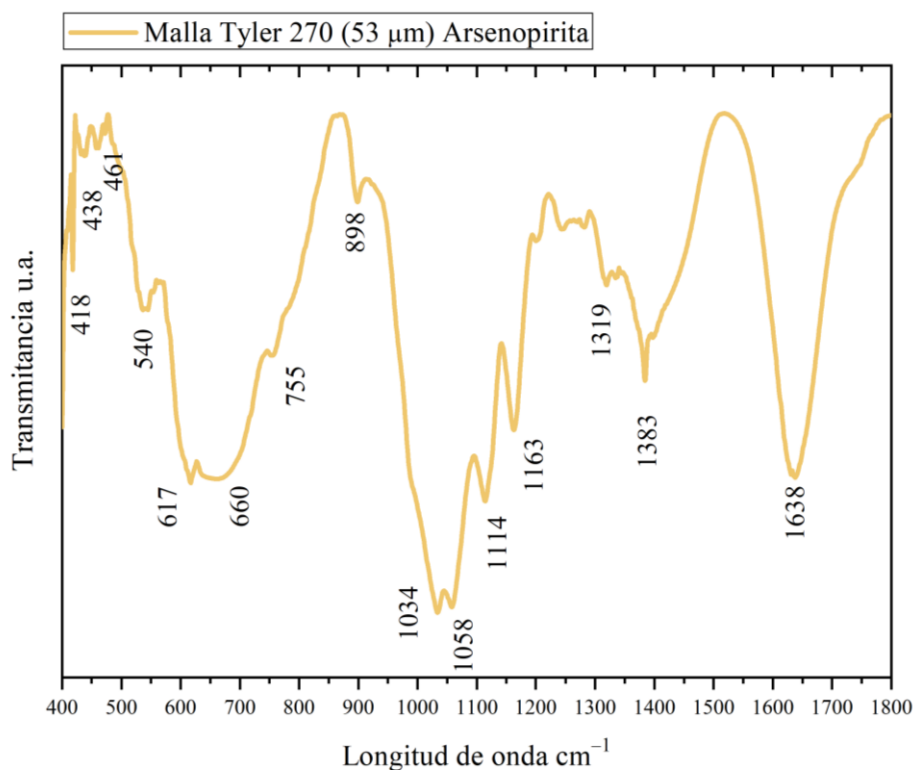


Figura 4.5 Espectro de infrarrojo de la arsenopirita tamizada a la malla 270 y lavada.

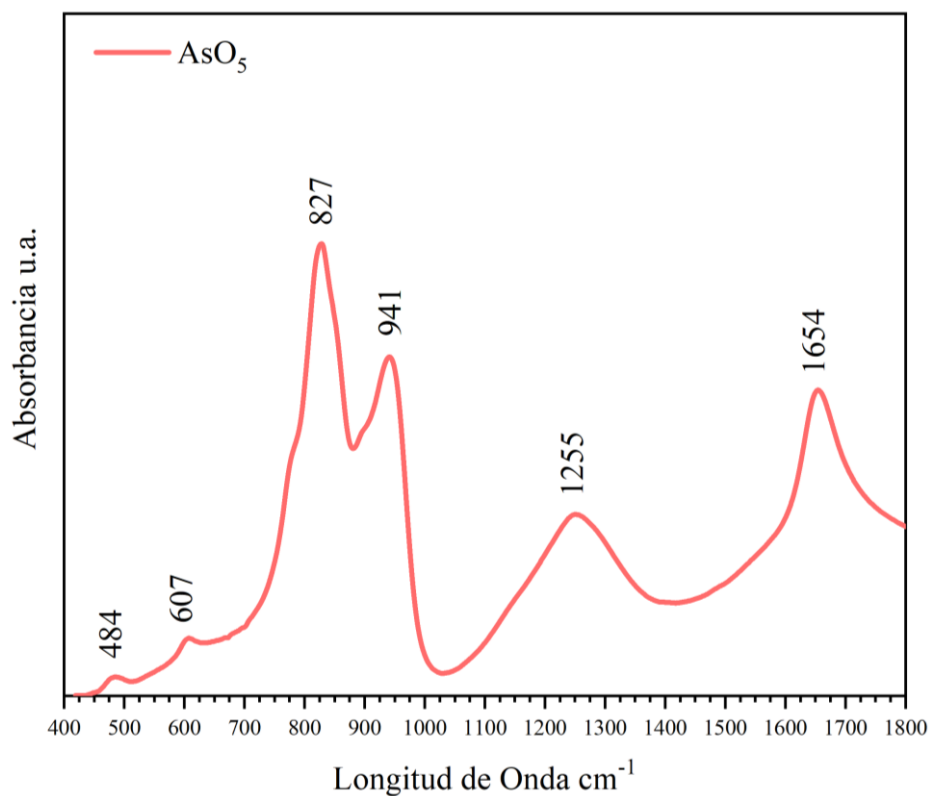


Figura 4.6 Espectro de infrarrojo del penta óxido de arsénico.

Arseniato de Potasio AsH<sub>2</sub>KO<sub>4</sub>

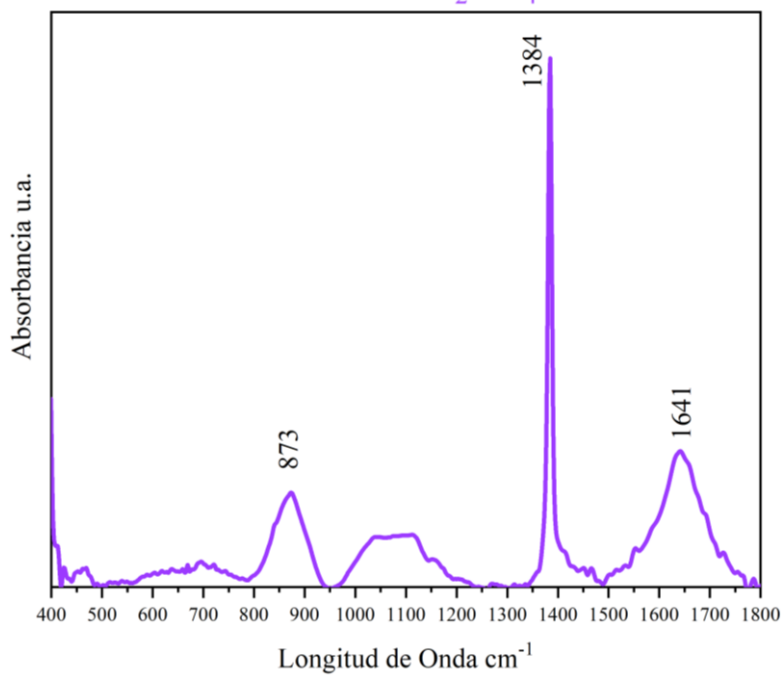


Figura 4.7 Espectro de infrarrojo del arseniato de potasio químicamente puro.



## Arseniato de sodio $\text{AsHNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

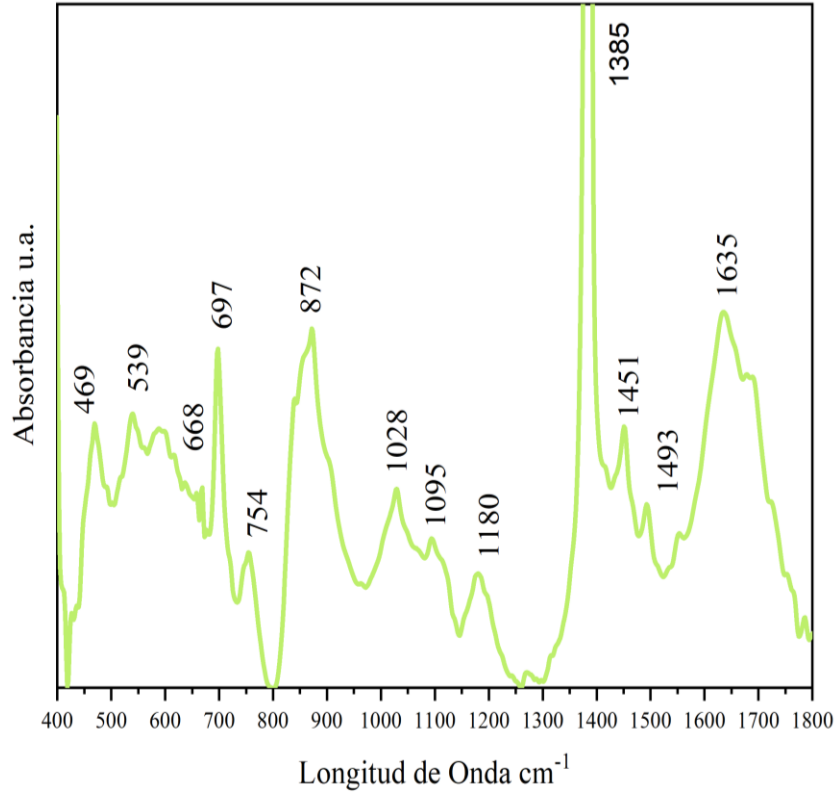
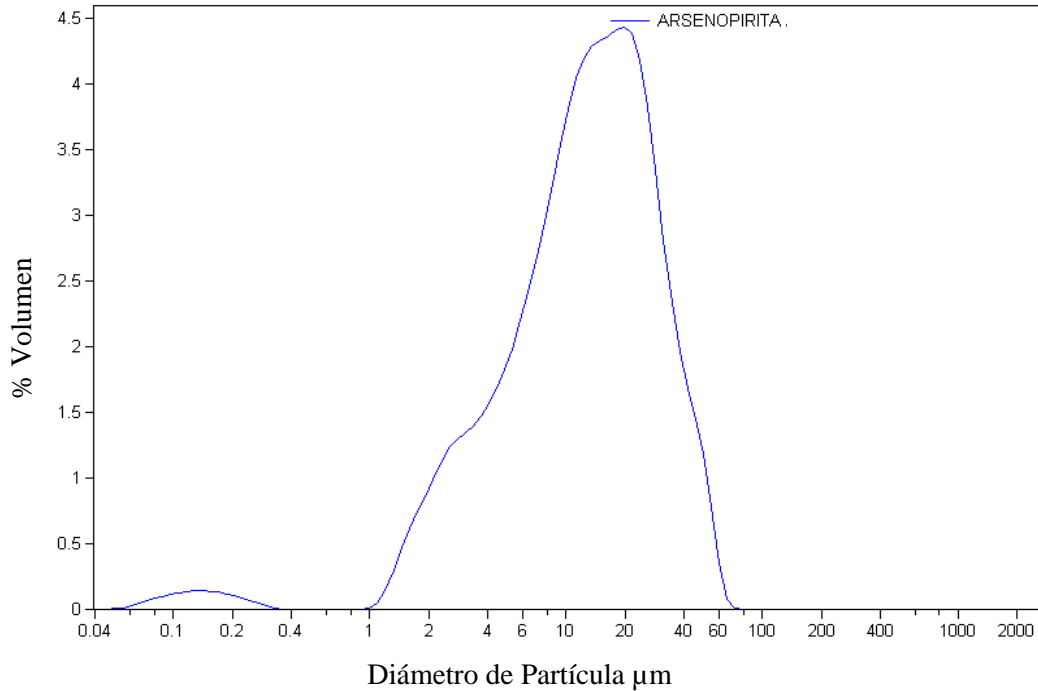


Figura 4.8 Espectro de infrarrojo del arseniato de sodio químicamente puro.

La figura 4.9 muestra la distribución de tamaño de partícula de la arsenopirita analizada por difracción láser en un equipo analizador de tamaño de partícula Beckman Coulter. El análisis estadístico obtenido es: una media de 15.93  $\mu\text{m}$ , una mediana de 13.04  $\mu\text{m}$  y una moda de 19.76  $\mu\text{m}$ . 10 % son partículas con un tamaño menor a 3.02  $\mu\text{m}$ , 25 % son menores a 6.66  $\mu\text{m}$ , 50 % son menores de 13.04  $\mu\text{m}$ , 75 % son menores de 22.76  $\mu\text{m}$  y 90 % son partículas de 32.82  $\mu\text{m}$ . En otras palabras, 90 % de las partículas tienen un tamaño entre 3.02  $\mu\text{m}$  y 32.82  $\mu\text{m}$ .



*Figura 4.9 Análisis del tamaño de partícula (ATP) en función del volumen total. 10 % son partículas de tamaño  $<3.02 \mu\text{m}$ , 25 % son partículas  $<6.66 \mu\text{m}$ ; 50 %; son  $<13.04 \mu\text{m}$ ; 75 %  $<22.76 \mu\text{m}$ ; 90 %;  $<32.82 \mu\text{m}$ .*

## **4.2 Depresión de arsenopirita durante la flotación sin colector.**

### **4.2.1. Influencia de la mezcla de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .**

Se estudió, la flotación de arsenopirita a pH ácido y la influencia de reactivos depresores. La figura 4.10 muestra el % de recuperación acumulativa de arsenopirita en función del tiempo (minutos) para las pruebas de flotación sin colector, en ausencia y presencia de una cantidad similar de una mezcla de sulfato de aluminio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6  $\text{g}\cdot\text{T}^{-1}$ , usando como espumante 0.06  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de metil isobutil carbonil MIBC. La flotación se llevó a cabo sin colector a un pH entre 5.5 – 6.0.

La elección de la concentración de los reactivos depresores a investigar se basó en el hecho de las típicas concentraciones de reactivos usados en otras pruebas de flotación, en esta parte

experimental se inició con  $0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , duplicando el valor de la concentración hasta encontrar un punto de inflexión donde el efecto fuera contrario al de la depresión.

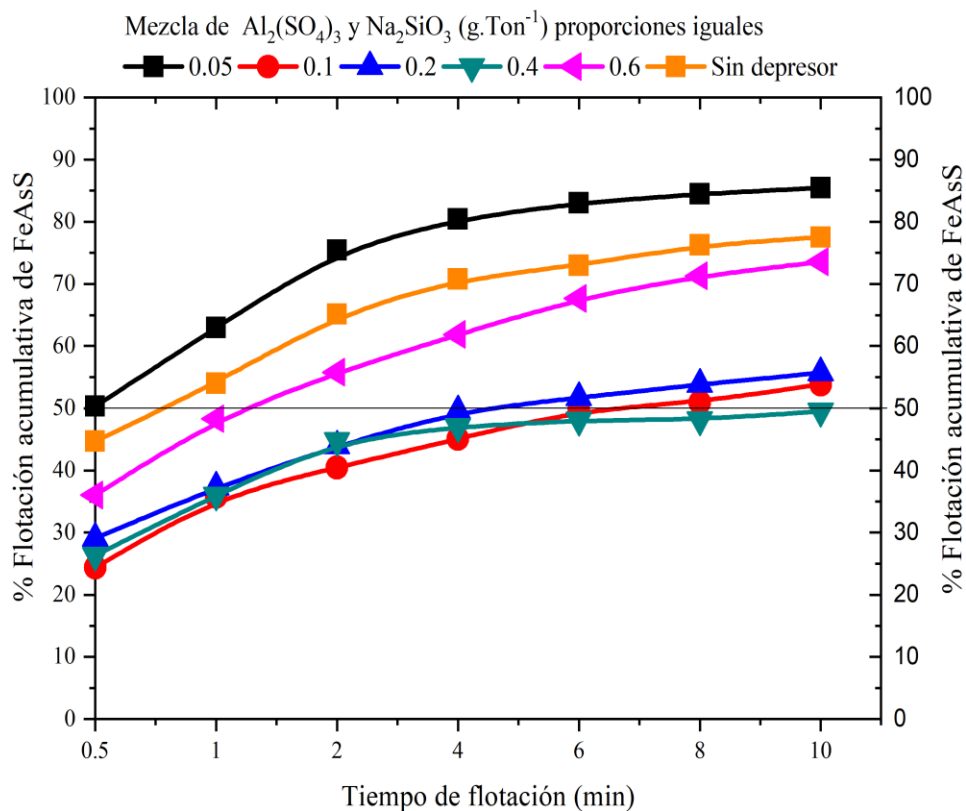


Figura 4.10 % Flotación acumulativa de FeAsS Vs el tiempo de flotación. Usando como depresor mezclas de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , en proporciones iguales.

Los resultados de la figura 4.10, muestran, que el empleo de una concentración de  $0.05 \text{ g}\cdot\text{T}^{-1}$  crean un efecto activador de la superficie de arsenopirita, con estas condiciones, se consiguen las recuperaciones más altas, en un tiempo acumulado de flotación de 10 minutos, con alrededor del 85 % w/w de flotación. Esta proporción de reactivo activa la superficie de arsenopirita, y esto indica una última capa sobre las partículas minerales rica en especies hidrofóbicas mejorando su flotación, esta afirmación, se justifica en base a la prueba en donde se tiene la ausencia de los reactivos  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , en ausencia de depresores la máxima recuperación alcanzada ronda en 77.5 % w/w. Por otro lado, el efecto de depresor de la mezcla  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en la flotación de arsenopirita se consigue cuando se emplean

cantidades de 0.1, 0.2 y 0.4 g·L<sup>-1</sup>, deprimiendo la arsenopirita un 21.8 % w/w en promedio respecto a la prueba de flotación sin reactivos depresores.

Además, de la figura 4.10 se observa que el uso de concentraciones de reactivos depresores de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de 0.1 a 0.4 g·L<sup>-1</sup>, en tan solo cuatro minutos de prueba, se flota en promedio, alrededor del 53 % w/w de arsenopirita. Específicamente, para la prueba usando 0.4 g·L<sup>-1</sup> de la mezcla, la máxima flotación alcanzada de arsenopirita fue 49.5 % w/w en un tiempo de 4 minutos.

No obstante, el efecto depresor esperado de la mezcla de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> para la concentración de 0.6 g·L<sup>-1</sup>, se invierte y la superficie de la arsenopirita se activa alcanzando recuperaciones acumulativas en diez minutos de flotación del 73 % w/w. Esto indica claramente que, un exceso de la mezcla propuesta inhibe el efecto deseado, por lo que la concentración ideal para lograr la mayor depresión de arsenopirita se encuentra entre 0.1 y 0.4 g·L<sup>-1</sup> de la combinación de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> en proporciones iguales.

Previamente, se ha establecido que la depresión de arsenopirita ocurre por el hecho de la formación de una capa de productos de oxidación sobre la superficie de las partículas de mineral, se han detectado tanto al hidróxido férrico Fe(OH)<sub>3</sub> como especies tipo arseniato [57]. En lo que se refiere a la flotación de los sulfuros minerales de valor, estos productos de oxidación sobre la superficie de los minerales son perjudiciales [39].

De la literatura se ha establecido que la depresión de la arsenopirita es practicada a elevados valores de pH y en presencia de oxidantes como el peróxido de hidrógeno, el permanganato de potasio, el dióxido de manganeso y el ácido hipocloroso [32], sin embargo, es de esperarse que estos reactivos oxiden en mayor proporción la especie metálica del mineral dejando una superficie rica en azufre y por lo tanto hidrófoba.

Por otro lado, se ha encontrado que mezclas de reactivos como las sales de magnesio y amonio tienen un efecto depresor en la arsenopirita logrando una flotación del 25 % sin embargo también su mineral asociado de valor por ejemplo la pirita, disminuye su eficiencia

de flotación, la mezcla de estas sales MAA, se preparó usando las siguientes concentraciones de reactivos 0.5 M  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.0 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1.5 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10.65 ml al 25 %  $\text{NH}_3$ ) [32]. En este trabajo de investigación. está mezcla se usó para estudiar el efecto depresor en la arsenopirita, el cual, se presenta más adelante.

En otro estudio de depresión de arsenopirita se empleó clorato de calcio  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  combinado con humeato de sodio HS, encontrando una disminución del 63 % a un 11 % final de arsénico contenido en el concentrado mineral de calcopirita. Las condiciones de flotación fueron 25  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , 20  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  de HS, 15  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  de espumante y una concentración de  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de xantato isobutilico de sodio a un pH 9.0 [57].

De esta manera, para la depresión de arsenopirita, se han propuesto muchas nuevas tecnologías de separación, esto con la finalidad de producir por ejemplo concentrados de cobre de alta calidad con bajo contenido de arsénico. Una de estas técnicas ha sido el cambio del pH de la pulpa, otra, es mediante el control del potencial redox de la pulpa [58, 59], y el desarrollo de un nuevo colector selectivo o depresor [60, 61].

Sin embargo, controlar el potencial de la pulpa durante la flotación involucra muchos factores [62]. Y es difícil obtener una alta eficiencia de separación a través de la flotación controlada. En la literatura se menciona el efecto depresor del ion férrico  $\text{Fe}^{3+}$  de las superficies de arsenopirita [63] Sus resultados revelan que el  $\text{Fe}^{3+}$  existe en la solución en diferentes formas y su absorción en la superficie de arsenopirita conduce a una disminución del potencial zeta. Mientras tanto, el Fe, As y S en la superficie mineral se oxidan, y está es más evidente al aumentar pH, los residuos de óxido en la superficie de arsenopirita disminuyen su flotabilidad [64]

Otros autores han encontrado que los iones sulfato  $\text{SO}_4^{-2}$  reaccionan con  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , lo que resulta en la formación de etringita en la superficie de arsenopirita; la etringita es un sulfoaluminato de calcio hidratado cuya fórmula es:  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  fase que se absorbe en la superficie del mineral hace que la superficie de arsenopirita sea hidrofílica [64].

Por lo tanto, durante el estudio de la influencia de la mezcla de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  en la activación o depresión de arsenopirita durante la flotación, se monitorean las condiciones de la química de la pulpa pH, Eh,  $K$ , durante la etapa de acondicionamiento, al inicio y al final de la prueba. La figura 4.11 muestra el comportamiento del pH, se aprecia que la tendencia del pH es disminuir, la adición del sulfato de aluminio le da un carácter aún más ácido a la pulpa con valores de pH de alrededor de 3.7.

De la figura 4.11, se observa, además, el cambio del pH durante cada una de las etapas de acondicionamiento de la pulpa, la adición del silicato  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  de sodio aumenta el pH de la pulpa, para cada adición de reactivo se dio un tiempo de acondicionamiento de 3 minutos. De esta manera se tiene que el pH de inicio de la flotación sin colector de arsenopirita en presencia de diferentes cantidades de la mezcla de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  se encuentra entre 5.5 y 5.8.

Al finalizar la prueba de flotación la concentración de iones hidrógeno en la pulpa disminuye, es decir el pH tiende a aumentar a valores mayores a 6.0. En la literatura se menciona que la arsenopirita exhibe una buena recuperación por flotación en ambientes ácidos y se ha observado que la recuperación de arsenopirita por flotación rápidamente disminuye a valores de pH alcalinos [63]. En este trabajo de investigación se obtuvieron resultados similares a pH ligeramente ácidos el % w/w de flotación acumulativa es relativamente alto (77.5 % w/w acumulativa en 10 minutos de flotación) para la prueba sin colector y sin reactivo depresores, el punto en esta parte experimental es probar el efecto activador o depresor de la mezcla de sulfato de aluminio y silicato de sodio en condiciones de flotación idóneas de la arsenopirita y tal como ya se discutió anteriormente en la figura 4.10.

El uso de una proporción de 0.1 a 0.4 de la mezcla de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  deprime eficazmente la arsenopirita en un 21 % w/w, bajo estas condiciones de pH de flotación y reactivos depresores, disminuyen, el carácter hidrofóbico de la superficial arsenopirita, es decir se absorben o reacciona la superficie de la arsenopirita formándose superficialmente especies hidrofílicas provocando la disminución de la flotación.

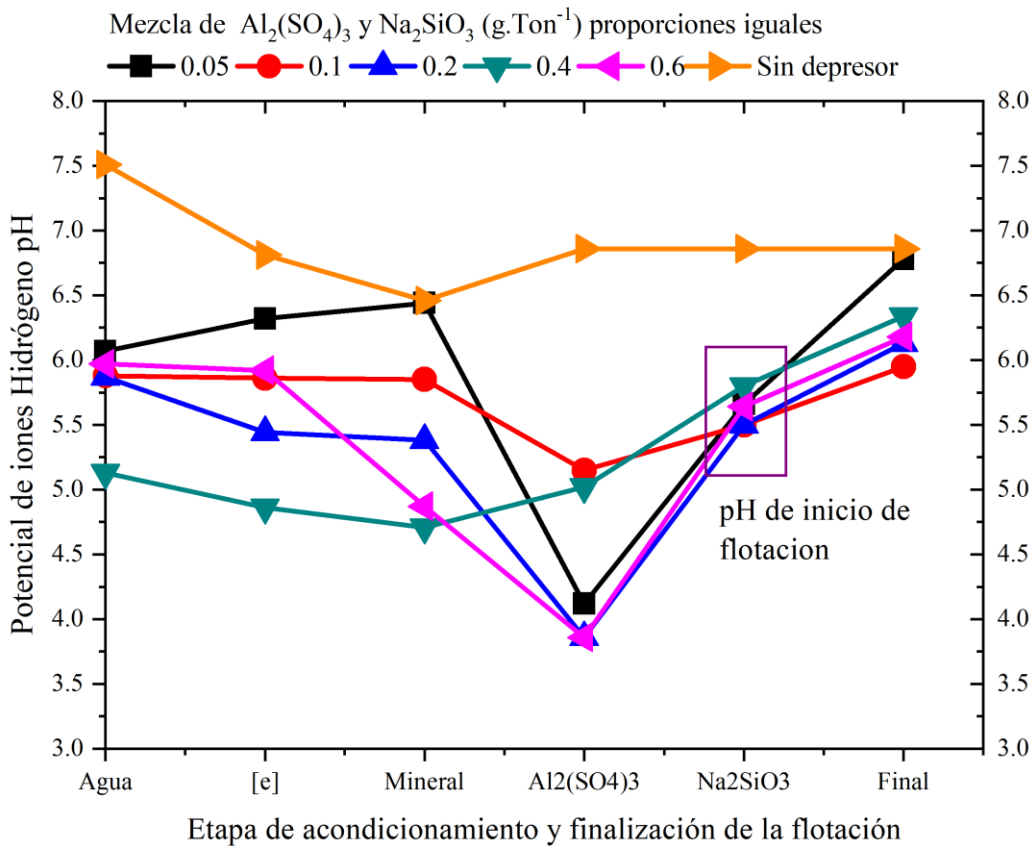


Figura 4.11 Comportamiento del pH durante la etapa de acondicionamiento. Depresores utilizados  $Al_2(SO_4)_3/Na_2SiO_3$ .

Se espera que, en ambientes muy alcalinos, de alto valor de pH, la superficie de arsenopirita sea más fácilmente oxidada, este proceso de oxidación consiste en que el Fe, As y el azufre pierdan electrones de sus últimos niveles de energía y por efecto del medio acuoso en el que están sumergidos se formen óxidos hidróxidos, sulfatos, oxi sulfatos, oxi hidróxidos entre otros, y estos productos de oxidación formados impidan la quimisorción de los colectores de flotación sobre las partículas minerales en este caso particular de investigación las moléculas del espumante, tal como se ha encontrado en previos trabajos de investigación [13]. Por otro lado, al final de la prueba de flotación el pH tiende a incrementar, esto debido a alguno de los siguientes procesos representados las reacciones 4.1, 4.2 y 4.3

Cabe citar en este momento que, durante la flotación se inyecta continuamente aire a través del impulsor y del difusor para formar las burbujas de aire las cuales son medios de transporte

de las partículas minerales valiosas a separar, además de esto, el oxígeno del aire puede dar lugar a las reacciones sugeridas, se presenta, además, su energía libre Gibbs En la reacción 4.1 el oxígeno gaseoso formando ion hidroxilo, esta reacción necesita 4 moles de electrones para formarse.



$$\Delta G^\circ = (4 \cdot -54.213 \text{ Kcal/mol}) - ((0) + (2 \cdot (-56.678 \text{ Kcal/mol})))$$

$$\Delta G^\circ = -103.5 \text{ Kcal/mol}$$

En la reacción 4.2 el ion súper óxido que se genera en la pulpa de flotación reacciona con el ion hidrógeno en exceso a pH de 5.6, esto conduce a la formación ion  $\text{OH}^-$  y por lo tanto el pH de la pulpa tiende a incrementar tal como se describe en la figura 4.11, esta reacción 4.2 además, necesita tres moles de electrones para que se lleve a cabo y tiene un delta  $G^\circ$  de -118.18 Kcal/mol.



$$\Delta G^\circ = (2 \cdot -54.213 \text{ Kcal/mol}) - ((+9.755 \text{ Kcal/mol}) + (2 \cdot 0))$$

$$\Delta G^\circ = -118.18 \text{ Kcal/mol}$$

La reacción 4.3 muestra la evolución del ion per óxido  $\text{O}_2^{-2}$  con el ion hidrógeno para formar iones  $\text{OH}^-$  que aumentan ligeramente el pH de la pulpa, esta reacción necesita para efectuare 2 moles de electrones y se observa que termodinámicamente es la reacción más estable debido a su valor negativo más grande de la energía libre de Gibbs.



$$\Delta G^\circ = (2 \cdot -54.213 \text{ Kcal/mol}) - ((+106.16 \text{ Kcal/mol}) + (2 \cdot 0))$$

$$\Delta G^\circ = -214.6 \text{ Kcal/mol}$$



La variación del pH anteriormente presentada por consecuencia provocará cambios en el potencial óxido reducción (ORP) mV. El potencial es una medida de la tendencia de la solución ya sea a ganar o perder electrones cuando está sujeta a cambios por la introducción de una nueva especie. Con un potencial más positivo, las especies químicas tienen más grande afinidad de adquirir electrones y por lo tanto a ser reducidas.

La variación en el potencial redox de la pulpa indica cambios en la composición superficial de las partículas del mineral de arsenopirita. Hasta ahora, algunos factores cruciales como la presencia de azufre elemental, un sulfuro deficiente superficialmente en metal enriquecido con azufre o un poli-sulfuro metálico son responsables de la mejoría de la velocidad de flotación sin colector tal como se describe en la literatura [13].

Debido a la dificultad de medir con precisión los potenciales absolutos, los potenciales se definen en referencia al electrodo estándar de hidrógeno (SHE Standard Hydrogen electrode) [68]. Los potenciales de las soluciones acuosas se determinan midiendo la diferencia de potencial entre un electrodo sensor inerte en contacto con la solución y un electrodo de referencia estable conectado a la solución mediante un puente salino.

La figura 4.12 muestra las mediciones del potencial y graficados en referencia al electrodo estándar de hidrógeno. Se observan potenciales positivos, es decir las especies presentes tienden a perder electrones, tanto cuando se consigue deprimir la arsenopirita como cuando se tiene una buena respuesta a la flotación los potenciales son fuertemente oxidantes.

Los valores del potencial óxido reducción referidos al potencial estándar de hidrógeno representados en el diagrama Eh – pH del sistema As – Fe – S – H<sub>2</sub>O, en condiciones saturadas de 1 M de las especies contenidas en el sistema se expresan en el diagrama de la figura 4.13, la especie formada es arseniato de hierro producto de la oxidación de la arsenopirita.

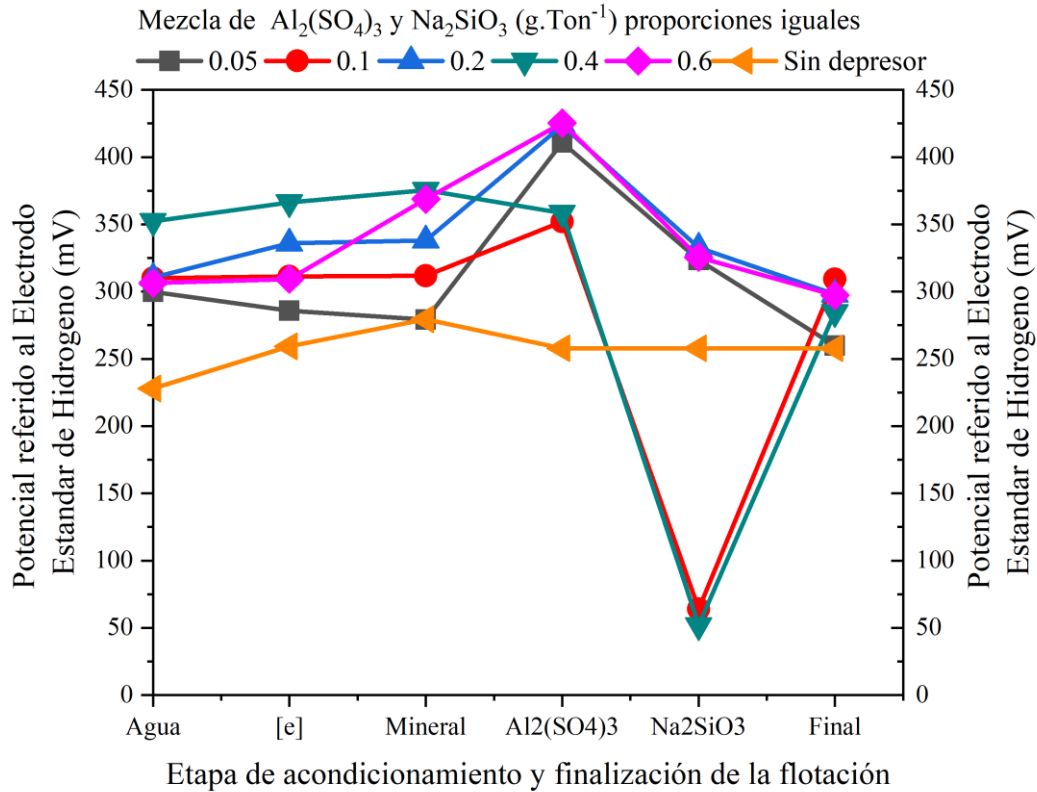


Figura 4.12 Potencial óxido reducción referido al Electrodo Estándar de Hidrógeno (mV) Vs la etapa de acondicionamiento. Usando como depresor la relación  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

En la literatura se ha establecido que muchos sulfuros no presentan flotabilidad natural, sin embargo, puede lograrse la flotabilidad sin colector en base a un rango de potencial específico [69], para este trabajo experimental la flotabilidad sin colector y empleando como espumante  $60 \text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  de metil isobutil carbinol MIBC, del sulfuro de arsénico, arsenopirita, se efectúa en potenciales oxidantes de alrededor de  $+ 250 \text{ mV}$  medidos en referencia al electrodo estándar de hidrógeno.

Definitivamente el espumante contribuye a la flotación sin colector de arsenopirita, La adición de reactivos depresores  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  disminuye el potencial positivo registrado, es decir las especies en el sistema de flotación tienden a cambiar de un medio que cede electrones o donde las especies pierden electrones, el potencial es una propiedad

electroquímica. Para la flotación de otros sulfuros como la calcopirita se ha registrado que se requiere un potencial positivo [70].

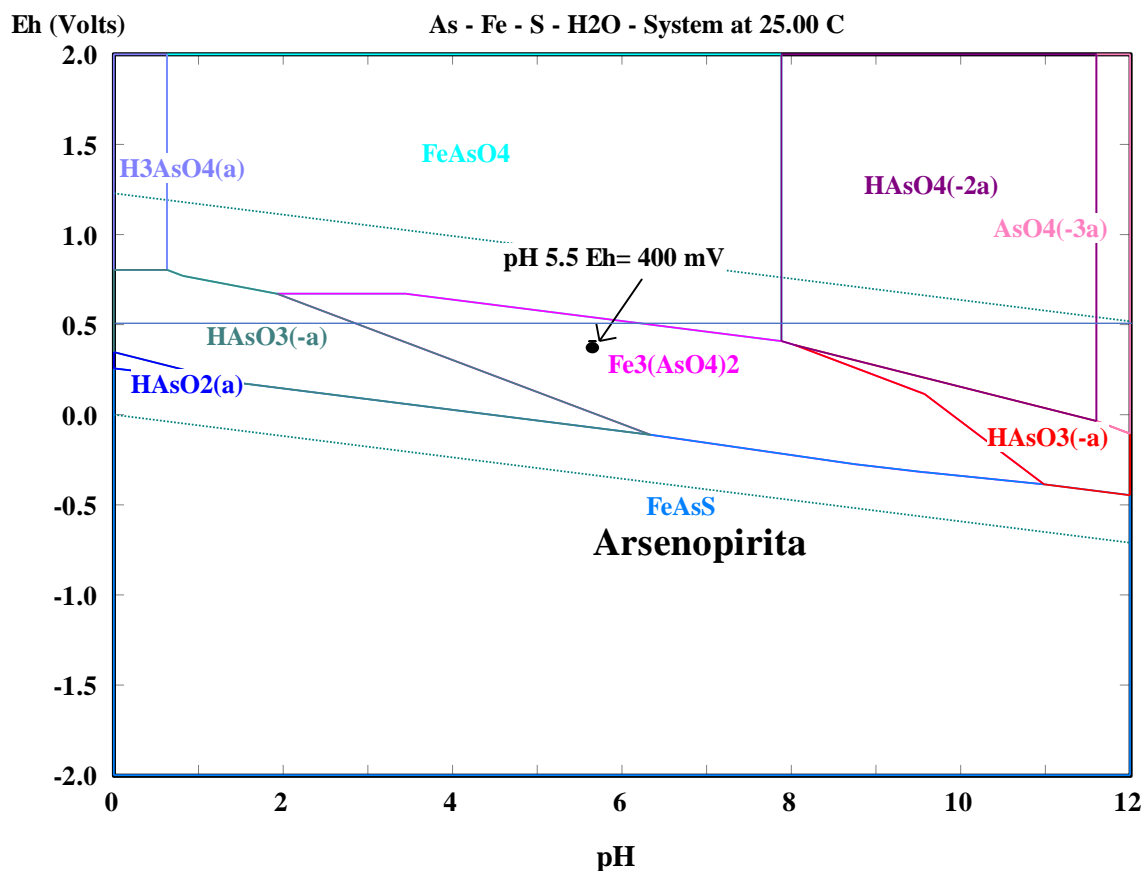


Figura 4.13 Diagrama de Pourbaix Eh – pH del Sistema As - Fe - S - H<sub>2</sub>O a 25 °C, 1 M.

Aun en condiciones moderadamente oxidantes del potencial de pulpa de alrededor de +50 mV, se consigue alrededor de un 50 % de flotación acumulativa de arsenopirita en presencia de depresores. En estudios de flotación de sulfuros sin colector usando sulfuro de sodio como reactivo, el potencial de pulpa disminuye y la flotación de la especie no se lleva a cabo y solo se consigue cuando el potencial de pulpa alcanza un valor positivo la especie mineral flota [71].

No obstante, en algunas investigaciones se ha encontrado que las superficies de arsenopirita frescas recién molidas, no flotan en ausencia de colector, a pesar de la presencia de

potenciales oxidantes [72]. La Figura 4.13 implica que la zona de Eh-pH de la flotación sin colector de arsenopirita está dentro del área que forma meta arseniato de hierro II  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ , además, se muestra que la arsenopirita es estable en ambientes acuosos donde se tiene un potencial negativo reductor y se descompone en ambientes con potenciales oxidantes.

Por otro lado, la adición tanto del sulfato de aluminio como el silicato de sodio cambian el ambiente eléctrico de la pulpa, debido a la adición de iones conductores. La figura 4.14 muestra los cambios en la conductividad eléctrica de la pulpa durante la etapa de acondicionamiento, es de esperar, el incremento de la conductividad eléctrica  $K$  ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) a mayor concentración de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , como se observa en la figura 4.14.

La adición de silicato de sodio contribuye al aumento de la conductividad. De esta manera, la depresión de la arsenopirita viene acompañada por una disminución de la conductividad eléctrica de la solución de la pulpa al final de la flotación, cabe citar que esta disminución se atribuye a la reacción de los iones con la superficie de la arsenopirita llevándose a cabo reacciones de precipitación de estos iones de sulfato de aluminio y silicato de sodio.

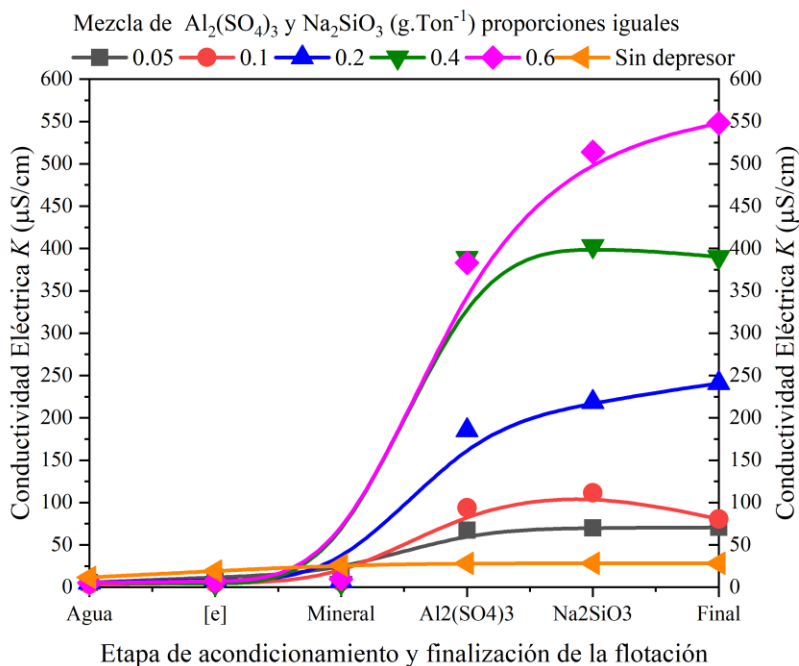


Figura 4.14 Conductividad eléctrica Vs la etapa de acondicionamiento. Usando como depresor la relación  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

#### 4.2.2. Efecto de la mezcla de cloruros en la depresión de arsenopirita.

De los métodos de depresión química, resalta el uso de la mezcla cloruros de magnesio e hidróxido de amonio (CMA) en la depresión de enargita, reportando buena selectividad para la depresión de este mineral, hipotetizando la modificación de la superficie hidrofóbica, a una hidrofílica por efecto de la adsorción de la mezcla, formando hexahidrato de arsénico de amonio y magnesio  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$  [65].

Debido a esta acción depresora, en este trabajo de investigación se estudió el efecto de la mezcla CMA constituida de 0.5 M de cloruro de magnesio hexa hidratado  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 2.0 M de cloruro de amonio  $NH_4Cl$  y 1.5 M de hidróxido de amonio  $NH_4OH$ , en la depresión de arsenopirita durante la flotación sin colector, a pH ácido y alcalino, la figura 4.15 muestra el comportamiento de las curvas de flotación en presencia de diferentes concentraciones de CMA, siendo estas de 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6  $g \cdot Ton^{-1}$  y sin el empleo de la mezcla.

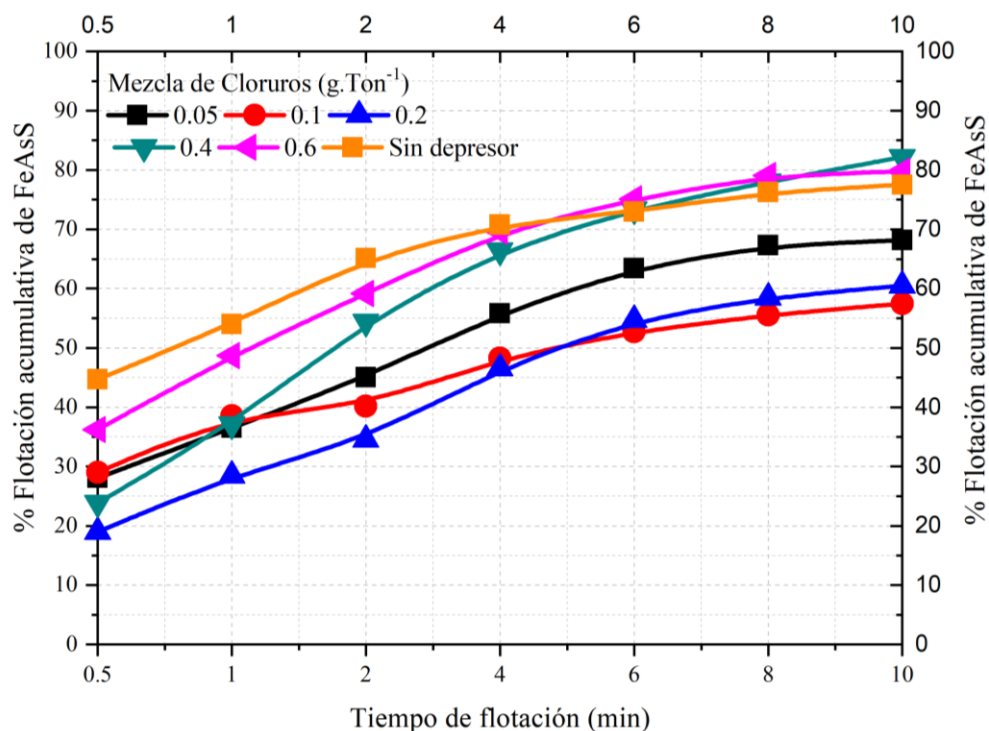


Figura 4.15 % Flotación acumulativa de FeAsS Vs el tiempo de flotación. Usando como depresor mezcla de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio (CMA).

Se observa que la ausencia de la mezcla CMA durante la flotación sin colector produce un concentrado conteniendo alrededor del 77 % de separación acumulativa de arsenopirita en un tiempo máximo de 10 minutos. La adición de  $0.05 \text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  y  $0.1 \text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  disminuye la flotación de arsenopirita siendo la recuperación máxima acumulativa de 68 % y 57 % respectivamente. No obstante, se esperaría que la adición de  $0.2 \text{ g}\cdot\text{ton}^{-1}$  incrementará la depresión, sin embargo, el porcentaje de flotación fue del 60 %, cabe mencionar que, en los primeros 30 segundos de flotación, el empleo de concentraciones de 0.05, 0.1 y  $0.2 \text{ g}\cdot\text{ton}^{-1}$  de la mezcla, producen concentrados conteniendo con menos del 30 % de arsenopirita, resaltando que, cuando la mezcla de CMA es de  $0.2 \text{ g}\cdot\text{ton}^{-1}$  la separación es del 18 %, para mantener la depresión de arsenopirita, resultaría conveniente la adición de la mezcla de CMA en cada tiempo de flotación. de la figura 4.15 se observa generalmente que, con el tiempo, la flotación de arsenopirita aumenta progresivamente.

el incremento de la mezcla de CMA en  $0.4 \text{ g}\cdot\text{ton}^{-1}$  y  $0.6 \text{ g}\cdot\text{ton}^{-1}$  durante la flotación sin colector de arsenopirita no contribuyen en la depresión, inclusive la recuperación acumulativa es mayor a la obtenida en ausencia de la mezcla CMA, el incremento del porcentaje de flotación sin colector de arsenopirita, por efecto de la mayor concentración de la mezcla de CMA, produce una superficie con mayores sitios hidrofóbicos.

Cabe señalar que las diferencias de flotabilidad con el aumento de la concentración de CMA pueden atribuirse al cambio de la química de la pulpa, ya que se llevan a cabo a valores de pH alcalinos, tal como lo muestra la figura 4.16, en esta se presenta el monitoreo del pH durante el acondicionamiento, al inicio y final de la flotación.

En la figura 4.16 se muestra el comportamiento del pH para las diferentes concentraciones de la mezcla CMA. La metodología de la etapa de acondicionamiento fue similar para todas pruebas, el monitoreo nos permite establecer que, el valor de pH cuando solo se tiene mineral y espumante se encuentra entre 6.5 y 6.0 es decir un pH ligeramente ácido, la adición de  $0.05$  y  $0.1 \text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  de la mezcla CMA mantiene este ambiente químico de la pulpa.

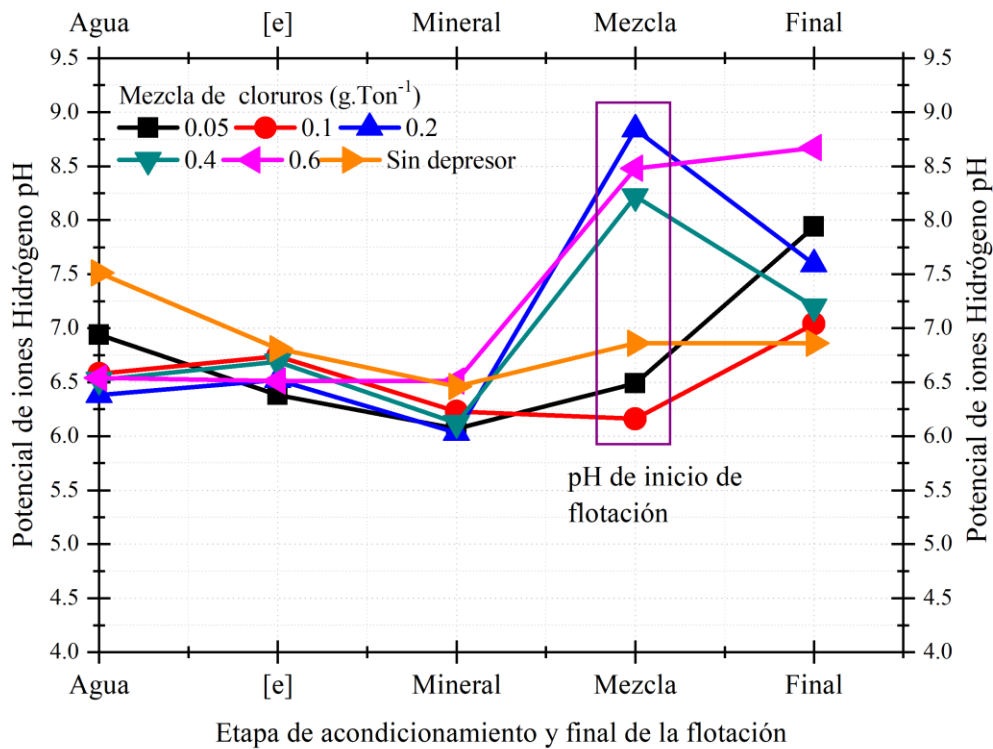


Figura 4.16 Comportamiento del pH durante la etapa de acondicionamiento. Usando como depresor la mezcla de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio (CMA).

Un pH ligeramente ácido y una concentración de 0.1 g·Ton<sup>-1</sup> de mezcla de CMA contribuye a la mayor depresión de arsenopirita, sin embargo, cuando se usa 0.2 g·Ton<sup>-1</sup> el ambiente químico de la pulpa cambia drásticamente a pH alcalino 8.8, no obstante, la depresión se mantiene y es similar a la obtenida en un pH ligeramente ácido figura 4.15 y 4.16, indicando que la mezcla mantiene su efecto depresor de arsenopirita.

El aumento de la concentración de la mezcla CMA en 0.4 y 0.6 g·Ton<sup>-1</sup>, conducen a llevar la pulpa a un pH alcalino de 8.4 y 8.2 respectivamente, estas condiciones, provocan un efecto contrario a la depresión de la arsenopirita activando la superficie y obteniendo mayor porcentaje de separación.

La figura 4.16 muestra que hacia el final de la prueba de flotación en concentraciones de 0.05 y 0.1 g·Ton<sup>-1</sup> el pH de la pulpa tiende a aumentar esto concuerda con resultados anteriormente

presentados en este trabajo, donde el oxígeno disuelto en el medio acuoso tiende a formar ion hidróxido OH<sup>-</sup> y así aumentar el pH.

En tanto, cuando la concentración de la mezcla es de 0.5 y 0.6 g·Ton<sup>-1</sup> el pH tiende a disminuir al finalizar la prueba de flotación probablemente debido a la formación de ión sulfato por efecto de la oxidación del azufre de la arsenopirita como indican las reacciones 4.4. y 4.5



Resultados similares se han reportado en la literatura donde el empleo de soluciones CMA en condiciones alcalinas la superficie del mineral de arsénico y cobre (enargita) no se deprime [65].

De trabajos previos se ha concluido que los compuestos de magnesio no precipitan sobre la superficie del sulfuro de arsénico a pH alcalino 10, no obstante, a pH 12 se forman hidróxidos de magnesio en la superficie del mineral de arsénico. junto a esto no se observó el compuesto MgNH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O ya sea a pH 10 o pH 12 [65].

De los resultados anteriormente presentados se observa que el pH de la pulpa es una propiedad fisicoquímica crítica en la depresión de arsenopirita en presencia de la mezcla de cloruros de magnesio y amonio, la no depresión de la arsenopirita a pH alcalino se atribuye a la inestabilidad del ion amonio NH<sub>4</sub> con el incremento del pH, el cual comienza a descomponerse a amoniaco NH<sub>3</sub> a pH 7 tal como se observa en la figura 4.17, a pH 11 la descomposición del amonio es prácticamente total.



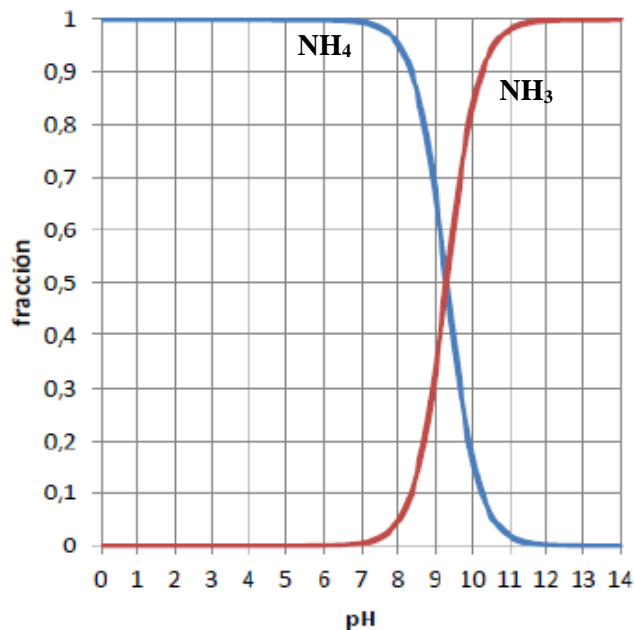


Figura 4.17 Diagrama de distribución de especies amonio  $NH_4$  y amoniaco  $NH_3$  en función del pH.

En lo que respecta al potencial de pulpa  $Eh$ , la figura 4.18 muestra el comportamiento durante el acondicionamiento al inicio y al final de la prueba de flotación, cuando el potencial es mayor a + 280 mV y en presencia de  $0.1 \text{ g} \cdot \text{Ton}^{-1}$  de la mezcla de CMA se conduce a la mayor depresión de arsenopirita, 20 % menor al porcentaje obtenido en la prueba sin usar la mezcla de cloruros y amonio.

La disminución del carácter oxidante de la pulpa de flotación, por los cambios de la química de la pulpa influenciado por la concentración de la mezcla de cloruros, revierte el efecto depresor y la flotación de arsenopirita alcanza un porcentaje del 83 % w/w de flotación acumulativa.

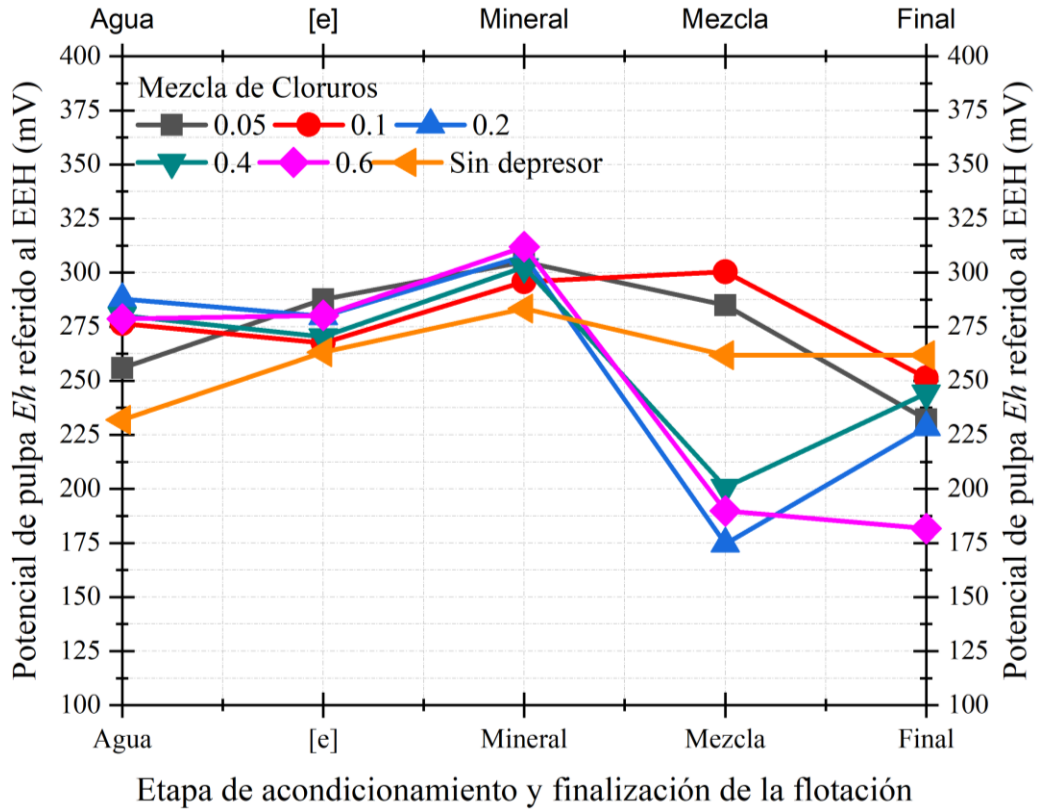


Figura 4.18 Comportamiento del potencial de pulpa  $Eh$  durante el acondicionamiento al inicio y final de la flotación. Usando como depresor mezcla de cloruro de magnesio, de amonio e hidróxido de amonio (CMA).

### 4.2.3. El cemento portland y la depresión de arsenopirita

Se ha reportado previamente la efectividad del cemento portland (CP) como agente depresor de arsenopirita durante la flotación de galena [71]. El cemento, es un material que está compuesto preferentemente de cuatro fases, silicato tricálcico  $Ca_3SiO_5$ , silicato dicálcico  $Ca_2SiO_4$ , aluminato tricálcico  $Ca_3Al_2O_6$  y tetra aluminio ferrito cálcico  $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ .

El CP es un material relativamente barato, que puede incorporarse como reactivo depresor en los circuitos de flotación para eliminar a la arsenopirita de los concentrados minerales de metales base. Por tal, se llevó a cabo un estudio del efecto de diferentes concentraciones de (CP) y su influencia en la flotación de arsenopirita.

La figura 4.19 muestra las curvas de recuperación acumulativa en presencia de  $60 \text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  de espumante MIBC, y concentraciones de CP de 0, 0.05, 0.1, 0.2, y  $0.4 \text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  individualmente. El incremento de la concentración de CP disminuye gradualmente la máxima recuperación acumulativa de arsenopirita, para este estudio de investigación se probó hasta  $0.4 \text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  siendo esta concentración de CP la que más deprimió la arsenopirita logrando un 46 % w/w de flotación en un tiempo de 10 minutos.

El efecto químico del CP en la depresión de arsenopirita no se ha estudiado a fondo. Sin embargo, se ha establecido que las fases presentes en el cemento mencionadas anteriormente tienen diferentes velocidades de hidratación, siendo el aluminato tricálcico  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  el más rápido en hidratarse esto sucede en menos de diez minutos [11].

Se menciona, además que el producto de la hidrólisis del aluminato tri cálcico  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  es una especie llamada etringita  $3\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  [72] esta fase puede absorber metales contaminantes inmovilizando tanto iones catiónicos como aniónicos mediante procesos de sorción, mezcla de fases y sustitución. Los iones disponibles para llevar a cabo esta sustitución son: el  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , y  $\text{OH}^-$ .

Por otro lado, se ha citado que el sitio del ion sulfato en la estructura de la etringita puede sustituirse indiscriminadamente por el ion tetra óxido de arsénico  $\text{AsO}_4^{3-}$  [72, 73] esta condición permite que el cemento portland se absorba sobre la superficie de la arsenopirita haciendo su superficie hidrofílica proporcionándole propiedades depresoras a la arsenopirita.

Tal como se muestra en la figura 4.19, a mayor proporción de cemento en la pulpa de flotación más grande es la depresión de la arsenopirita, en un trabajo futuro se plantea el estudio del efecto del CP en otros sulfuros metálicos como la galena, esfalerita y calcopirita, para identificar si la depresión hacia la arsenopirita causada por el CP es selectiva.

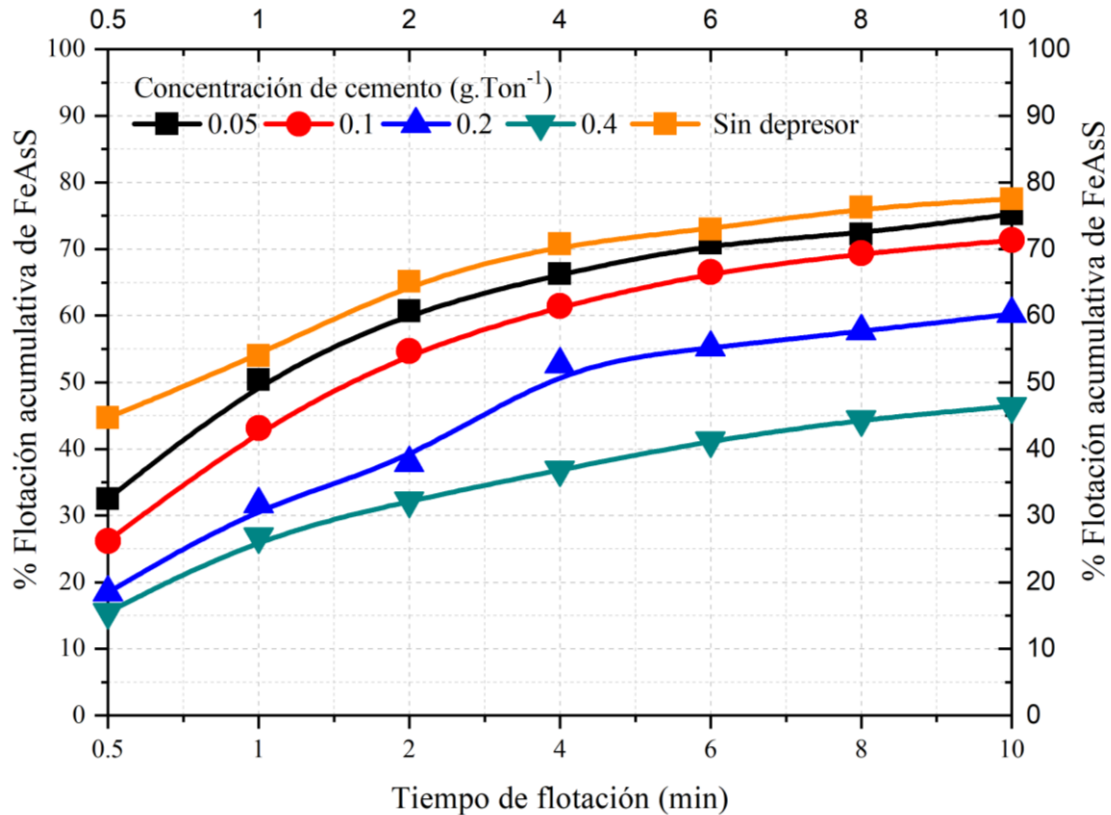


Figura 4.19 % w/w de flotación acumulativa de FeAsS Vs el tiempo. Usando como depresor cemento portland.

En lo que respecta a las fases de arsénico que pueden estar presentes durante la flotación, la figura 4.20 muestra las fases termodinámicas acuosas más estables de arsénico mediante el diagrama Eh – pH para una concentración molal de  $1.33 \times 10^{-3}$ . En sistemas ácidos predomina el ácido arsénico neutro  $\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{a})$ , este es la forma ácida del ion arseniato  $\text{AsO}_4^{3-}$ , el cual es un anión trivalente en el que el arsénico presenta un estado de oxidación de + 5. Se observa que el  $\text{AsO}_4^{3-}$  es estable en medios fuertemente alcalinos.

De la figura 4.20 se observa que el ion arseniato es la fase acuosa de arsénico que existe tanto en potenciales de pulpa oxidantes y reductores a valores de pH mayores a 11.6. Zona donde se lleva a cabo estudio de la depresión de arsenopirita por efecto del cemento portland.

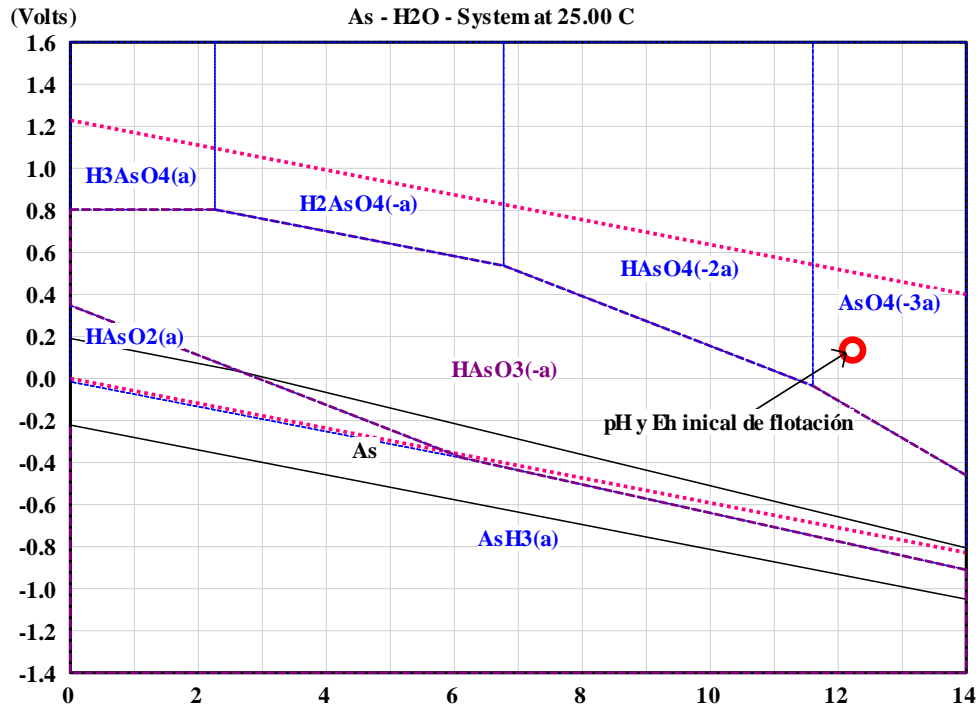


Figura 4.20 Diagrama Eh – pH del Sistema As - H<sub>2</sub>O a 25 °C,  $1.33 \times 10^{-3} m$  ( $100 g \cdot Ton^{-1}$ ).

Por otro lado, la adición del cemento a la pulpa de flotación genera cambios significativos en las características de la química de la pulpa. La figura 4.21 muestra el comportamiento del pH durante la etapa de acondicionamiento al inicio y al final de la prueba de flotación, la adición del cemento portland a la pulpa de flotación le provee condiciones alcalinas resultado de la descomposición de los componentes del CP produciendo iones hidroxilo  $OH^-$ .

El pH de inicio de la flotación generalmente es mayor a 11.5. En estas condiciones los elementos de la arsenopirita como el arsénico pueden oxidarse generando iones  $AsO_3^-$  tal como se mostró en la figura 4.20. En ausencia de CP el pH de la pulpa es ligeramente ácido y el % w/w de flotación de arsenopirita es elevado, por lo que las condiciones acidas incrementa la hidrofobicidad del mineral, anteriormente se ha mencionado que los medios alcalinos propician la depresión de la flotación de los sulfuros minerales aunado a esto la presencia del CP magnifica este efecto y deprime en mayor proporción a la arsenopirita.

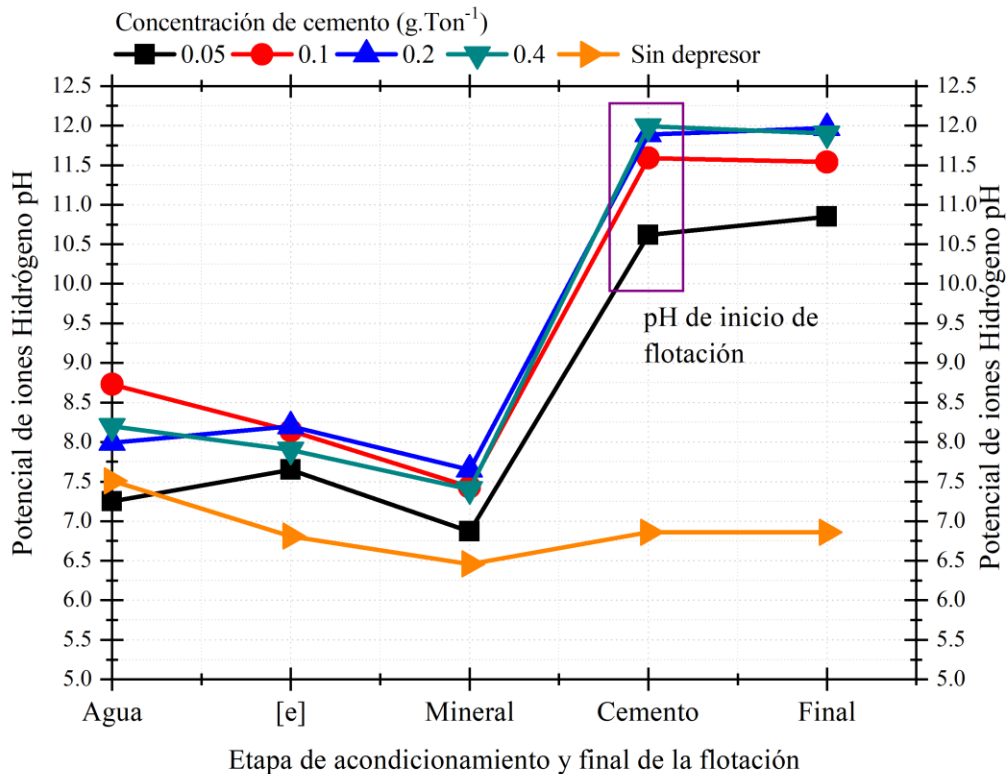


Figura 4.21 Comportamiento del pH durante la etapa de acondicionamiento al inicio y al final de la prueba de flotación en presencia de cemento portland.

Durante el acondicionamiento de la pulpa al inicio y al final de las pruebas de flotación se monitorea el potencial de pulpa, los valores medidos permiten una interpretación del sistema electroquímico y las reacciones que se llevan a cabo entorno a las partículas dentro del seno la pulpa, la figura 4.22 muestra los valores del potencial óxido reducción convertidos al valor del potencial del electrodo estándar de hidrógeno (EEH), mediante la adición de + 241 mV al valor medido con el electrodo saturado de calomel (cloruro de potasio KI),

La depresión de la arsenopirita en presencia de CP se lleva a cabo en un potencial de pulpa ligeramente oxidante menor a 100 mV, este potencial es el resultado de la reacción del CP en la pulpa generando especies acuosas como el ion  $\text{OH}^-$ , disminuyendo el potencial, de la figura se observa que al final de la prueba de flotación este no cambia.

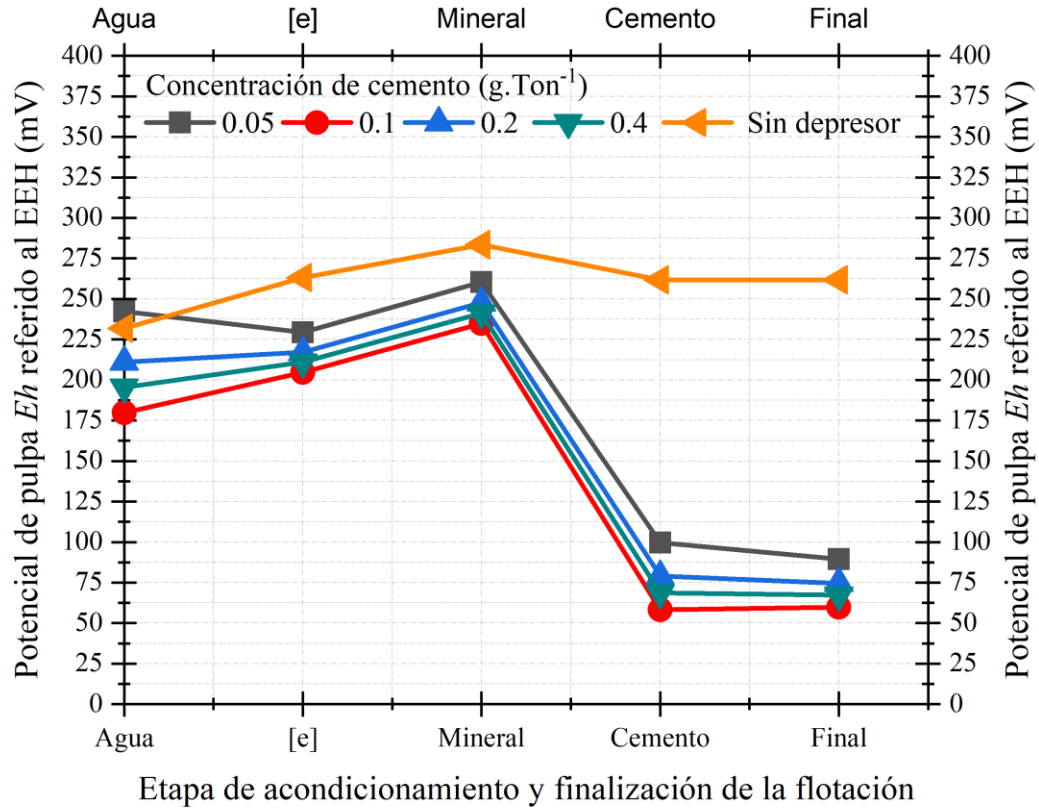


Figura 4.22 Comportamiento del potencial de pulpa en la etapa de acondicionamiento al inicio y al final de la prueba de flotación en presencia de cemento portland.

En la prueba en ausencia de CP el potencial es fuertemente oxidante y estas condiciones de flotación activan la superficie del mineral, aumenta la hidrofobicidad verificada con el aumento del % w/w de flotación acumulativa de arsenopirita, situación opuesta provoca el CP y deprime la superficie de la arsenopirita haciendo su superficie hidrofílica y disminuyendo su presencia en los concentrados minerales de una manera significativa.

## Conclusiones

La identificación por difracción de rayos X del mineral usado para las pruebas de flotación, indica la presencia de una sola fase cristalina identificada como arsenopirita PDF # 96-900-0110, de composición química determinada por espectrometría de plasma por inducción acoplada de 44.15 % de As, 33.02 % de Fe, 18.11 % de S. El análisis FTIR indica la modificación superficial del mineral durante el pulverizado

El azufre superficial, forma compuestos bidentados enlazados con el hierro identificado por la presencia de cuatro bandas de absorción, se presentan también enlaces Fe – O del óxido hidróxido de hierro akaganeita  $\beta$ -FeOOH y de goetita, identificadas con las bandas en  $540\text{ cm}^{-1}$ ,  $617\text{ cm}^{-1}$  y en  $898\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, así como bandas de absorción correspondientes a los enlaces As - O localizadas en  $438\text{ cm}^{-1}$ ,  $461\text{ cm}^{-1}$  y  $1383\text{ cm}^{-1}$ .

El cambio parcial de la superficie hidrofóbica de arsenopirita a hidrofílica en presencia de la mezcla de sulfato de aluminio/silicato de sodio  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  se presenta cuando la concentración de estos reactivos depresores de entre  $0.1$  a  $0.4\text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  y es ligeramente en mayor proporción con esta última, la flotación de la arsenopirita en presencia de estos depresores después de diez minutos es 29 % w/w menor respecto a la prueba si depresor con 79 % w/w de flotación acumulativa. Las condiciones químicas de la pulpa donde se tiene un 50 w/w de separación es a pH ácido 5.8 y un potencial de pulpa de 51.9 mV.

La mezcla constituida de cloruro de magnesio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio, ejerce un papel depresor, no obstante, la depresión, medida con él % w/w de flotación acumulativa es del 57 % en diez minutos de flotación y en presencia de  $0.1\text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$ , a pH de 6.16 y un potencial de pulpa +300 mV. Mayores concentraciones de la mezcla no contribuyen en cambiar el estado superficial de hidrofóbico a hidrofílico, inclusive activa la superficie y la eficiencia de separación es el 82 % w/w en presencia de  $0.4\text{ g}\cdot\text{Ton}^{-1}$  debido al cambio químico que sufre la mezcla al pasar de pH ácido a básico en la pulpa de flotación y el ion amonio experimenta su descomposición a amoníaco en la mezcla perdiendo su efectividad como depresor.



De los reactivos depresores probados, el cemento portland común, aportó la mayor depresión de la superficie de arsenopirita durante la flotación sin colector obteniendo en el derrame del concentrado después de diez minutos el 46 % w/w de arsenopirita, en presencia de  $0.4 \text{ g} \cdot \text{Ton}^{-1}$ , un pH 12 y un potencial de pulpa de + 67.2 mV. Tal como se describió en la literatura el ion sulfato presente en la superficie de la arsenopirita puede absorberse a las fases hidratadas de cemento dando una naturaleza superficial hidrofílica y disminuyendo su presencia en el concentrado. Indiscutiblemente se tienen que probar mayores proporciones de cemento, así como con los diferentes sulfuros de metales base y determinar su efecto en la flotación, tanto en ambientes alcalinos como ácidos.

## **Bibliografía**

- [1] K. L. C. Goncalves, V.L.L. Andrade, A. E. C. Peres. (2003). The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore *Minerals Engineering* 16, 11. P 1213–1216.
  
- [2] Y. Wei, R. F. Sandenbergh. Effects of grinding environment on the flotation of Rosh Pinah complex Pb/Zn ore. (2007) *Minerals Engineering* 20, 3. P. 264–272.
  
- [3] Rao, S. R., Moon, K. S., Leja, J. Fuerstenau, M. C. (Ed.), (1976) *Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume*, vol. 1. AIME, New York pp, 509–527.
  
- [4] Grano, S. (2009). The critical importance of the grinding environment on fine particle recovery in flotation. *Minerals Engineering*. 22, 4. P. 386–394.
  
- [5] Wang, J. S. (2004). Arsenic in drinking water—A global environmental problem. *J. Chem. Educ.* 81, P. 207–213.
  
- [6] Chandraprabha M. N.; Natarajan K. A. Somasundaran P. (2005) Selective separation of pyrite from chalcopyrite and arsenopyrite by biomodulation using *acidithiobacillus ferrooxidans*. *Int. J. Miner. Process.* 75. P. 113–122.

- [7] Long G., Peng Y., Bradshaw D. (2014). Flotation separation of copper sulphides from arsenic minerals at rosebery copper concentrator. *Miner. Eng.* 66, 68. P. 207–214.
- [8] López Valdivieso, A. Ojeda Escamilla, C. Song, S. Baez, I. L. Martínez, I. G. (2003) Adsorption of isopropyl xanthate ions onto arsenopyrite and its effect on flotation. *Int. J. Miner. Process.* 69. P175–184.
- [9] Long G., Peng Y., Bradshaw D. (2012). A review of copper–arsenic mineral removal from copper concentrates. *Miner. Eng.* 36, 38. P. 179–186.
- [10]. Smith L. K., Bruckard W. J. (2007). The separation of arsenic from copper in a north parkes copper–gold ore using controlled-potential flotation. *Int. J. Miner. Process.* 84. P. 15–24.
- [11] You K. S., Kim H. S., Ahn J. W., Lee S. (2013). Arsenic rejection from lead concentrate using aluminosulfate. *Int. J. Miner. Process.* 125. P 118–121.
- [12] Matveeva T. N., Gromova N. K., Lantsova L. B. (2018). Effect of tannin on compound collector adsorption and stibnite and arsenopyrite flotation from complex ore. *J. Min. Sci.* 53. P. 1108–1115.
- [13] Tapley B., Yan D. (2003). The selective flotation of arsenopyrite from pyrite. *Miner. Eng.* 16. P. 1217–1220.
- [14] Lopez Valdivieso, A. Orozco (1994) Flotación de arsenopirita con colectores xantato. *Geomimet.* 21, 190. P. 9-21.
- [15] Mu Y., Peng Y., Lauten R. A. (2016). The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems—A literature review. *Miner. Eng.* 96–97. P. 143–156.

- [16] López Valdivieso A., Sánchez López A. A., Ojeda Escamilla C. Fuerstenau, M. C. (2006). Flotation and depression control of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as the collector. *Int. J. Miner. Process.* 81, 1. P. 27–34.
- [17] Bruckard, W. J., Kyriakidi, I., Woodcock J. T. (2007). The flotation of metallic arsenic as a function of pH and pulp potential—A single mineral study. *Int. J. Miner. Process.* 84. P. 25–32.
- [18] Sirkeci, A. A. (2010). The flotation separation of pyrite from arsenopyrite using hexyl thioethylamine as collector. *Int. J. Miner. Process.* 60. P. 263–276.
- [19] Chen, J., Chen Y., Wei Z., Liu F. (2010). Bulk flotation of auriferous pyrite and arsenopyrite by using tertiary dodecyl mercaptan as collector in weak alkaline pulp. *Miner. Eng.* 23. P. 1070–1072.
- [20] Chimonyo W., Corin K. C., Wiese J. G. O'Connor C.T. (2017). Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore. *Miner. Eng.* 110. P. 57–64.
- [21] Hu, Y.; Sun, W.; Wang, D. (2009) Electrochemistry of flotation of sulphide minerals. In *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2009; pp. 142–166.
- [22] Ruonal, M.; Heimala, S.; Jounela, S.; Ruonal, M.; Heimala, S.; Jounela, S. (1997) Different aspects of using electrochemical potential measurements in mineral processing. *Int. J. Miner. Process.* 51, pp. 97–110.
- [23] Wang, D.; Jiao, F.; Qin, W.; Wang, X. (2017) Effect of surface oxidation on the flotation separation of chalcopyrite and galena using sodium humate as depressant. *Sep. Sci. Technol.* 53, pp. 961–972.

- [24] Ai, G.; Liu, C. W. (2018) Utilization of sodium humate as selective depressants for calcite on the flotation of scheelite. *Sep. Sci. Technol.*, 53, pp. 2136–2143.
- [25] Zhang, J.; Wang, A. (2010) Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgate/sodium humate composite hydrogels. *J. Chem. Eng. Data*, 55, pp. 2379–2384.
- [26] González, M. A.; Pavlovic, I.; Rojas-Delgado, R.; Barriga, C. (2014) Removal of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  by layered double hydroxide–humate hybrid. *Sorbate and sorbent comparative studies. Chem. Eng. J.* 2014, 254, 605–611.
- [27] Chen, J.; Li, Y.; Chen, Y. (2011) Cu–S flotation separation via the combination of sodium humate and lime in a low pH medium. *Miner. Eng.* 2011, 24, 58–63.
- [28] Qin, D. (2014) Research on Flotation Separation of Chalcopyrite and Pyrite Arsenopyrite; Central South University: Changsha, China.
- [29] Zeng, K. (2010) Study on the Flotation behavior and separation of sulfur-arsenic Mineral; Central South University: Changsha, China.
- [30] Fuerstenau, M. C. Gaudin, A.M. (1976) Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume; American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers: New York, NY, USA.
- [31] Vreugde, M. J. A. (1982) Flotation Characteristics of Arsenopyrite. Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada.
- [32] Beattie, M. J. V.; Poling, G.W. (1987) Flotation depression of arsenopyrite through use of oxidizing agents. In *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*; Institution of Mining and Metallurgy Transactions: Vancouver, BC, Canada.

- [33] Li, G.; Zhang, H. (1989) The chemical principles of flotation, activation and depression of arsenopyrite. *Process. Complex Ores*, pp. 61–70.
- [34] Ma, X.; Bruckard, W.J. (2009). Rejection of arsenic minerals in sulfide flotation—A literature review. *Int. J. Miner. Process*, 93, pp. 89–94.
- [35] Yigit, O.; Soyuncu, S.; Eray, O.; Enver, S. (2009) Inhalational and dermal injury due to explosion of calcium hypochlorite. *Cutan. Ocul. Toxicol.*, 28, pp. 37–40.
- [36] David R. Lide, ed., 2007 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (87th Edition), Taylor and Francis, Boca Raton, Fl.
- [37] Dana Hurlbut. (2014). *Manual de Mineralogía* 16 th edición Editorial Reverte México.
- [38] Guozhi Huang, Stephen Grano, W. Skinner. (2006). Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: Part II. Effect of grinding on flotation. *Int. J. Miner. Process*. 78, pp. 198– 213.
- [39] Monte, M. B. M., Dutra, A. J. B., Albuquerque, J. C. R. F., Tondo, L. A., Lins, F. F., (2002). The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. *Minerals Engineering* 15 (12), pp. 1113–1120.
- [40] J.C.M. Silva, E.C. dos Santos, T. Heine, H.A. De Abreu, H.A. Duarte. (2017). Oxidation mechanism of arsenopyrite in the presence of water, *J. Phys. Chem. C* 121 26887–26894.
- [41] López Valdivieso, A., Ojeda Escamilla, C., Song, S., Lázaro Báez, I., González Martínez, I., (2003). Adsorption of isopropyl xanthate ions onto arsenopyrite and its effect on flotation. *International Journal of Mineral Processing* 69, 175–184.
- [42] Gaudin, A. M. (1957). *Flotation*. McGraw Hill Book Co., New York, N.Y., 552.

- [43] Sirkeci, A. A., (2000b). The flotation separation of pyrite from arsenopyrite using hexyl thioethylamine as collector. *International Journal of Mineral Processing* 60, 263–276.
- [44] Fuerstenau, M. C., Miller, J. D., Kuhn, M. C., (1985). *Chemistry of Flotation*. AIME, New York.
- [45] Woods, R., (1988). Flotation of sulfide minerals. In: Somasundaran, P., Moudgil, B. M. (Eds.), *Reagents in Mineral Technology. Surfactant Science Series*, vol. 27. Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., pp. 39–78.
- [46] González Chávez, J.L., Bessiere, J. (1989). Influence of oxidants on flotation of arsenopyrite and pyrite. *Proceedings XI Meeting on Metallurgical Research, Saltillo, Mexico*, pp. 224–24.
- [47] Guozhi Huang, Stephen Grano, W. Skinner. (2006). Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: Part II. Effect of grinding on flotation. *Int. J. Miner. Process.* 78 198– 213.
- [48] Jianhua Chen, Ye Chen, Zongwu Wei, Fengxia Liu (2010). Bulk flotation of auriferous pyrite and arsenopyrite by using tertiary dodecyl mercaptan as collector in weak alkaline pulp. *Minerals Engineering* 23 (2010) 1070–1072
- [49] Misra, M., Raichur, A. M., Lan, A. P., (2003). Improved flotation of arsenopyrite by ultrasonic pretreatment. *Minerals and Metallurgical Processing* 20, 93–97.
- [50] Kydros, K.A., Matis, K.A., (1995). Processing an auriferous pyrite concentrate in the presence of reducing agents. *Canadian Metallurgical Quarterly* 34, 15–20.
- [51] Wang, X. H., Jiang, C. I., Xuan, D., Forssberg, K. S. E., (1992b). An electrochemical study of selective separation of Cu (II) activated pyrite and arsenopyrite. In: Woods, R., Richardson, P.E. (Eds.), *Proceedings of the Third International Symposium on*

Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. The Electrochemical Society, vol. 92–17, pp. 235–258.

[52] Subramanian, K. N., Connelly, D. E. G., Wong, K.Y., (2005). Separation of pyrite and arsenopyrite in a gold sulfide concentrate. Proceedings Centenary of Flotation Symposium, Queensland, Australia, June 6–9, 2005, pp. 1045–1052.

[53] Cruz, R., Lazaro, I., Gonzalez, I., Monroy, M. (2005). Acid dissolution influences bacterial attachment and oxidation of arsenopyrite. Minerals Engineering 18, 1024–1031.

[54] Nakamoto, K. (1978). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd ed. Wiley, New York.

[55] Li G. (1985). The flotation investigation of pyrite and arsenopyrite. M. S. Thesis Kunming University of Technology» Kunming (P.R. of China).

[56] Li Guongming and Zhang Hongen (2001). The chemical principles of flotation, activation, and depression of arsenopyrite. Processing of complex ores 61 -70.

[57] Shangyong Lin, Runqing Liu, Yongjie Bu, Chen Wang, Li Wang, Wei Sun, & Yuehua Hu. (2018). Oxidative depression of arsenopyrite by using calcium hypochlorite and sodium humate. Minerals, 8, 463.

[58] Bruckard, W.J.; Kyriakidis, I.; Woodcock, J. T. (2007). The flotation of metallic arsenic as a function of pH and pulp potential—A single mineral study. Int. J. Miner. Process. 84, 25–32.

[59] Sirkeci, A. A. (2000). The flotation separation of pyrite from arsenopyrite using hexyl thioethylamine as collector. Int. J. Miner. Process. 60, 263–276.

- [60] Chen, J.; Chen, Y.; Wei, Z.; Liu, F. (2010). Bulk flotation of auriferous pyrite and arsenopyrite by using tertiary dodecyl mercaptan as collector in weak alkaline pulp. *Miner. Eng.* 23, 1070–1072.
- [61]. Chimonyo, W. Corin, K. C., Wiese, J. G. O'Connor, C. T. (2017). Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore. *Miner. Eng.* 110, 57–64.
- [62] Hu, Y.; Sun, W.; Wang, D. (2009). Electrochemistry of flotation of sulphide minerals. In *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany. 142–166.
- [63] Li Yu, Qianjun Liu, Shimei Li, Jiushuai Deng, Bin Luo, Hao Lai. (2019). Depression mechanism involving  $\text{Fe}^{3+}$  during arsenopyrite flotation. *Separation and Purification Technology* 222 109–116.
- [64] K.S. You, H.S. Kim, J.W. Ahn, S. Lee. (2013). Arsenic rejection from lead concentrate using aluminosulfate, *Int. J. Miner. Process.* 125, 118–121.
- [65] D. Pineda, C. Plackowski, A.V. Nguyen (2015). Surface properties of enargite in MAA depressant solutions, *Miner. Eng.* 71 180–187.
- [67] Ekmekçi, Z. and H. Demirel (1997). Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behavior of chalcopyrite and pyrite. *International journal of mineral processing.* 52(1). 31-48.
- [68] Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981). *Aquatic chemistry*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, New York.
- [69] Yuehua, H., S. Wei, and W. Dianzuo (2009). *Electrochemistry of flotation of sulphide minerals*. Beijing: Tsinghua University Press



[70] Luttrell G. and R. Yoon. (1984). Surface studies of the collectorless flotation of chalcopyrite. *Colloids and surfaces*. 12. 239-254.

[71] Oh, J. H., Yu, T. S., Min, J. H., Yim, M. Y., Min, B. H. (1977). The effect of Portland cement of flotation of copper–lead bulk concentrate. *J. Korean Inst. Min.* 14, 207–211.

[72] Moore A. E., Taylor H. F. W. (1970). Crystal structure of ettringite. *Acta Crystallogr. B* 26, 386–393.

[73] Kumerdarshan, P., McCarthy G. J., Hassett, D. J., Phughoetf-Hassett, D. F. (1990). Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization; and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se and V. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 178, 83–106.