



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO EN LA FLOTACIÓN SECUENCIAL DE MINERALES
DE PLOMO, COBRE Y ZINC.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

Presenta

Laura Patricia Angeles Palazuelos

Director

Dr. Martín Reyes Pérez

Codirector

Dr. Miguel Pérez Labra

Comité tutorial

Dr. Edgar Cardoso Legorreta

Dr. Juan Hernández Ávila

Mineral de Reforma, Hidalgo, mayo, 2024.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 3 de junio de 2024

Número de control: ICBI-D/705/2024
Asunto: Autorización de impresión.

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

El Comité Tutorial de la tesis titulada "Estudio Físicoquímico en la flotación secuencial de minerales de plomo, cobre y zinc", realizado por la sustentante **Laura Patricia Angeles Palazuelos** con número de cuenta **320393** perteneciente al programa de **Doctorado en Ciencias de los Materiales (directo)**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

El Comité Tutorial

Dr. Martín Reyes Pérez
 Director de tesis

Dr. Miguel Pérez Labra
 Codirector

Dr. Edgar Cardoso Legorreta
 Titular

Dr. Juan Hernández Ávila
 Suplente

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
 Director del ICBI



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. 40001
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
 acevedo@uaeh.edu.mx



DEDICATORIA

A mis amados Papás: *Álvaro Angeles y Socorro Palazuelos.*

Ustedes son el cimiento de mi vida. Un extraordinario ejemplo de trabajo, esfuerzo y perseverancia. Asimismo, son mi fuente inagotable de amor y apoyo.

Gracias por creer en mí y por ofrecerme todas las oportunidades posibles para mi desarrollo profesional y personal. Son mi fortaleza y mi gran orgullo. Espero que la vida me permita retribuirles, aunque sea un poco de lo mucho que me han dado.

Los amo y los honro hoy y siempre.

A mi adorada familia: *Rafa, Álvaro y Paola.*

Les dedico este trabajo, que por momentos implicó restar mi tiempo y atención para ustedes; agradezco su paciencia y comprensión por ello. Gracias Rafa por apoyarme incondicionalmente a lo largo de este trayecto y en cada momento de la vida. Gracias por ser mi soporte en los momentos de flaqueza, caminando a tu lado, todo es mucho mejor.

Ustedes constituyen el motor de mi vida, mi profunda inspiración y mi objetivo máximo. Su amor y su alegre presencia hacen que la existencia se vuelva perfecta. Me hacen sentir plena de orgullo y de esperanza. Los amo profunda e incondicionalmente.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más profundo agradecimiento al *Doctor Martín Reyes Pérez*, mi director de Tesis, a quien debo por completo la culminación de este proyecto. Gracias por su guía y apoyo absoluto durante este largo viaje. Su dedicación y compromiso no sólo han moldeado mi investigación, sino que también han dejado una huella imborrable en mi desarrollo profesional y personal. Su profundo conocimiento y pasión me han inspirado a explorar nuevas perspectivas. Más allá de su papel como mentor, quiero que sepa que su humildad y su calidez humana han hecho de este proceso una experiencia enriquecedora y memorable. Admiro profundamente no sólo su excelencia académica, sino también su integridad y su compromiso con la formación de sus estudiantes. Me siento afortunada y honrada de haber tenido la oportunidad de aprender de Usted. Con cariño y respeto, le agradezco una vez más por su invaluable apoyo.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al *Doctor Miguel Pérez Labra*, mi codirector de Tesis, quien se mantuvo siempre presente y atento de las necesidades y desafíos de la investigación. Gracias por sus observaciones y sugerencias, siempre oportunas. Su orientación y perspectiva han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Aprecio profundamente su paciencia y su disposición para compartir su conocimiento. Ha sido un privilegio contar con su apoyo y experiencia.

Asimismo, quiero agradecer al *Doctor Edgar Cardoso Legorreta* y al *Doctor Juan Hernández Ávila*, quienes forman parte de mi comité tutorial, por su gentil disposición y dedicación en la revisión de este proyecto. Aprecio profundamente el tiempo y esfuerzo que han dispuesto para el presente trabajo, su orientación y valiosas sugerencias han sido fundamentales en su enriquecimiento.

ABSTRACT

Flotation is the most employed mineral concentration method around the world, as well as the use of sodium cyanide, as a depressant reagent for undesirable sulfides, which leads to serious environmental damage due to contamination with CN^- . In this research project, the physicochemistry in the sequential flotation of lead, copper and zinc minerals is studied, avoiding the use of cyanide.

In order to achieve the objective of this work, the mineral was characterized mineralogically and chemically, grinding tests were carried out in a range of 5 to 20 minutes, as well as bulk flotation, sequential flotation and concentration tests. In each section, the physicochemical properties of the pulp were monitored: pH, oxidation-reduction potential ORP (mV), dissolved oxygen OD (mg/L) and electrical conductivity κ (mS/cm).

The results show that the mineral comes from a very low-grade complex sulfide deposit, with a CaCO_3 matrix and abundant amount of CaSiO_3 phase, while the presence of sulfides is in a lower proportion. During grinding, the mineral sulfides are oxidized and this is verified by the presence of sulfur (S) in the solution analyzed via ICP along with the presence of Ca and Mg. The presence of metal ions was not detected because these precipitate as a result of the chemical conditions of the pulp.

The bulk flotation results indicate an optimal concentration of potassium amyl xanthate (XAP) of 15 ppm, a Zn:CN mixture of 25/12.5 mg/L and 30 ppm of collector 2062. In sequential flotation, copper is sensitive to pH variation and the recovery is best at acidic pH (pH 6) with oxidizing potentials. Optimization of copper flotation is achieved with the combination of sodium metabisulfite (MBS) and ethylenediamine tetra acid (EDTA) chelating agent.

ORP directly depends on pH; the lower the pH, the more oxidizing the system becomes, while conductivity increases with decreasing pH. The presence of EDTA decreases electrical conductivity due to the formation of uncharged aqueous complexes. In sequential flotation, lead floats along with copper due to the pulp conditions; only with the use of TSS-EDTA combinations it is possible to depress galena in the first bank and activate it in the second.

EDTA promotes the depression of galena in the first circuit, and this strongly depends on the ORP; a more oxidizing value results in higher recovery. In the zinc circuit, optimal floatability is achieved with the use of MBS-TSS-EDTA combinations. The flotation of pyrite is avoided when MBS-TSS-EDTA combinations are present. The depressing action of EDTA is explained because it forms Cu-EDTA complexes, removing them from the surface of pyrite, thus depressing this mineral.

EDTA plays a key role in flotation, increasing copper flotation, favoring galena depression in the copper circuit, and participating more actively in pyrite depression. Concentration tests showed an optimal concentration of 5g/L of MBS for copper flotation, and a 3×10^{-3} M concentration of EDTA favors the concentration of copper, lead, and zinc.

RESUMEN

La Flotación es el método de concentración de minerales más empleado alrededor del mundo, así como el uso del cianuro de sodio como reactivo depresor de los sulfuros indeseables, lo que conlleva a serios daños ambientales por la contaminación con CN^- . En este proyecto de investigación se estudia la fisicoquímica en la flotación secuencial de minerales de plomo, cobre y zinc, evitando el uso del cianuro.

Para cumplir con el objetivo del presente trabajo, el mineral se caracterizó mineralógica y químicamente, asimismo se realizaron pruebas de molienda en un rango de 5 a 20 minutos, así como la flotación bulk, flotación secuencial y pruebas de concentración. En cada sección se monitorearon las propiedades fisicoquímicas de la pulpa pH, potencial óxido-reducción ORP (mV), oxígeno disuelto OD (mg/L) y la conductividad eléctrica κ (mS/cm).

Los resultados encontrados muestran que el mineral proviene de un yacimiento de sulfuros complejos de muy baja ley con una matriz de CaCO_3 y abundante cantidad de la fase CaSiO_3 , mientras la presencia de sulfuros es en menor proporción. Durante la molienda los sulfuros minerales se oxidan y se comprueba por la presencia de azufre (S) en la solución analizada vía ICP junto con la presencia de Ca y Mg. No se detectó la presencia de iones metálicos debido a que estos precipitan por efecto de las condiciones químicas de la pulpa.

Los resultados de la flotación bulk indican una concentración óptima de xantato amfílico de potasio (XAP) de 15 ppm, una mixtura de Zn:CN de 25/12.5 mg/L y 30 ppm de colector 2062. En la flotación secuencial, el cobre es sensible a la variación del pH y es mejor a pH ácido (pH 6) con potenciales oxidantes. La optimización de la flotación de cobre se logra con la combinación de metabisulfito de sodio (MBS) y etilendiamina tetra ácido (EDTA) agente quelante.

El ORP depende directamente del pH, a menor pH más oxidante es el sistema, mientras la conductividad aumenta con la disminución del pH. La presencia de EDTA disminuye la conductividad eléctrica debido a la formación de complejos acuosos sin carga. En la flotación

secuencial, el plomo flota junto con el cobre por efecto de las condiciones de la pulpa, sólo con el uso de combinaciones TSS-EDTA se logra deprimir la galena en el primer banco y activarla en el segundo.

El EDTA favorece la depresión de galena en el primer circuito y esto depende fuertemente del ORP; con un valor más oxidante se tiene mayor recuperación. En el circuito de zinc se tiene una óptima flotabilidad con el empleo de combinaciones MBS-TSS-EDTA. La flotación de pirita se evita cuando se tienen combinaciones MBS-TSS-EDTA. La acción depresora del EDTA se explica porque forma complejos de Cu-EDTA, retirándolos de la superficie de la pirita, deprimiendo así este mineral.

El EDTA juega un papel preponderante en la flotación, incrementando la flotación de cobre, favoreciendo la depresión de galena en el circuito de cobre y participa más activamente en la depresión de la pirita. Las pruebas de concentración mostraron una concentración óptima de 5g/L de MBS para la flotación de cobre y sólo una concentración de 3×10^{-3} M de EDTA favorece la concentración de cobre, plomo y zinc.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	x
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	11
1.1 Características Mineralógicas Del Yacimiento.	11
1.2 Objetivos	12
1.2.1 Objetivo General	12
1.2.2 Objetivos Específicos	12
1.3 Justificación	13
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	15
2.1 Teoría de la flotación de minerales.	15
2.1.1 Descripción del Proceso General de Flotación	18
2.1.2 Principios del Proceso de Flotación	23
2.1.3 Reactivos en el Proceso de Flotación	27
2.1.4 Características de flotación de minerales de interés	31
2.1.5 Importancia del proceso de molienda	34
2.2 VARIABLES FISICOQUÍMICAS	36
2.2.1 pH	36
2.2.2 ORP	38
2.2.3 Conductividad Eléctrica κ	39
2.2.4 Oxígeno Disuelto	40
2.3 REACTIVOS Y REACCIONES	41
2.3.1 Xantato amílico de potasio (XAP): $C_6H_{11}OS_2K$	41
2.3.2 Promotor XL 2062	42
2.3.3 Sulfato de Zinc ($ZnSO_4$).	42
2.3.4 Cianuro de Sodio.	43
2.3.5 Metabisulfito ($Na_2S_2O_5$) y Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) (TSS).	43
2.3.6 EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)	44

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
3.1 Técnicas De Caracterización	45
3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	46
3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).	46
3.1.3 Plasma por inducción acoplada.	46
3.1.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	47
3.2 Pruebas de molienda.	47
3.3 Pruebas de Flotación.	48
3.3.1 Flotación Bulk	48
3.3.2 Flotación Secuencial.	50
3.3.3 Pruebas de Concentración	54
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1 Técnicas de Caracterización	55
4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	55
4.1.2 Difracción de rayos X	57
4.1.3 Plasma por inducción acoplada (ICP).	58
4.1.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	59
4.2 Pruebas de molienda	60
4.2.1 Variables Físicoquímicas	60
4.2.2 Análisis Químico De La Solución De La Pulpa	62
4.2.3 Distribución granulométrica	63
4.2.4 Diagramas de Pourbaix (Eh-pH)	65
4.3 Pruebas de Flotación.	66
4.3.1 Flotación Bulk	66
4.3.2 Flotación Secuencial	69
4.3.3 Pruebas de concentración.	83
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	91
5.1 Técnicas de Caracterización	91
5.2 Pruebas de Molienda.	91
5.3 Pruebas de Flotación	92

5.3.1 Flotación Bulk	92
5.3.2 Flotación Secuencial	93
5.3.3 Pruebas de Concentración	96

BIBLIOGRAFÍA	97
---------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 DIAGRAMA DE UNA CELDA DE FLOTACIÓN.	19
FIGURA 2 CELDAS DE UN CIRCUITO CLÁSICO DE FLOTACIÓN.....	21
FIGURA 3 CIRCUITO PARA LA FLOTACIÓN SELECTIVA DE 3 MINERALES.	21
FIGURA 4 FLOTACIÓN SECUENCIAL EN CARRIZAL MINING.	22
FIGURA 5 ÁNGULO DE CONTACTO DE UN SÓLIDO CON LA BURBUJA.	25
FIGURA 6 ESTRUCTURA DE UN COLECTOR ANIÓNICO.	28
FIGURA 7 DISOCIACIÓN Y PARTES DEL XANTATO.	29
FIGURA 8 CLASIFICACIÓN DE REACTIVOS MODIFICADORES.	30
FIGURA 9 INFLUENCIA DEL EH EN LA RECUPERACIÓN DE GALENA.	32
FIGURA 10 MECANISMO DE INTERACCIÓN GALVÁNICA ENTRE EL MINERAL Y EL MEDIO DE MOLIENDA.	35
FIGURA 11 EFECTO DE PH EN LA FLOTACIÓN SELECTIVA DE CU-PB-ZN	37
FIGURA 12 MOLÉCULA DE EDTA.....	44
FIGURA 13 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DEL PROYECTO	45
FIGURA 14 ESQUEMA DE FLOTACIÓN SECUENCIAL.....	51
FIGURA 15 MICROGRAFÍAS MEB PARA DIFERENTES TAMAÑOS DE PARTÍCULA. A= MALLA 74 μM , B=MALLA 53 μM , C=MALLA 45 μM , D= MALLA 38 μM , E=MALLA 25 μM Y F=MALLA < 25 μM	55
FIGURA 16 RESULTADOS DE EDS PARA EL ANÁLISIS PUNTUAL DE PARTÍCULAS TAMAÑO DE MALLA 38 μM	56
FIGURA 17 MAPEO DEL ANÁLISIS PUNTUAL PARA PARTÍCULAS TAMAÑO DE MALLA 38 μM	56
FIGURA 18 PATRÓN DE RAYOS X DE LA MUESTRA TODO1.....	57
FIGURA 19 PATRÓN DE RAYOS X DE LA MUESTRA METÁLICA	58
FIGURA 20 ESPECTRO INFRARROJO DEL RESIDUO INSOLUBLE PARA TAMAÑO DE PARTÍCULA A) 37 μM Y B) 88 μM	60
FIGURA 21 RESULTADOS DE LAS VARIABLES PH (A) Y ORP (B) PARA DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA Y DIFERENTES VALORES DE PH INICIAL.....	61
FIGURA 22 RESULTADOS DE LAS VARIABLES OD (A) Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (B) PARA DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA Y DIFERENTES VALORES DE PH INICIAL.....	62
FIGURA 23 ANÁLISIS QUÍMICO DE LA SOLUCIÓN DE LA PULPA PARA PH INICIAL DE 10.	63
FIGURA 24 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA ACUMULADA PARA DIFERENTES TIEMPOS DE MOLIENDA. PH INICIAL 11.....	64
FIGURA 25 DIAGRAMA EH-PH PARA EL SISTEMA CA-C-H ₂ O	65
FIGURA 26 DIAGRAMA EH-PH PARA EL SISTEMA MG-H ₂ O	65
FIGURA 27 DIAGRAMA EH-PH PARA EL SISTEMA S-H ₂ O.....	66
FIGURA 28 RESULTADOS DE VARIABLES FISICOQUÍMICAS PARA EL EXPERIMENTO. 1 A) PH B) ORP.....	67
FIGURA 29 RESULTADOS DE VARIABLES FISICOQUÍMICAS PARA EL EXPERIMENTO. 1 A) OD B) κ	68
FIGURA 30 PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN DE ELEMENTOS POR EXPERIMENTO	69

FIGURA 31 MONITOREO DE LA VARIABLE ORP EN EL BANCO DE COBRE	70
FIGURA 32 RELACIÓN ENTRE PH Y ORP EN LA FLOTACIÓN DEL BANCO DE COBRE	71
FIGURA 33 MONITOREO DE LA VARIABLE K EN EL BANCO DE COBRE	72
FIGURA 35 RELACIÓN ENTRE PH Y K EN LOS EXPERIMENTOS QUE EMPLEAN MBS, EN LA FLOTACIÓN DEL CIRCUITO DE COBRE	73
FIGURA 34 RELACIÓN ENTRE PH Y K EN LOS EXPERIMENTOS QUE EMPLEAN NACN, EN LA FLOTACIÓN DEL CIRCUITO DE COBRE	73
FIGURA 36 MONITOREO DE LA VARIABLE OD EN EL BANCO DE COBRE.....	73
FIGURA 37 VARIABLES FISICOQUÍMICAS BANCO DE PLOMO.....	74
FIGURA 38 VARIABLES FISICOQUÍMICAS BANCO DE ZINC	76
FIGURA 39 RECUPERACIÓN DE COBRE DEL PROCESO DE FLOTACIÓN	77
FIGURA 40 RELACIÓN ENTRE PH Y RECUPERACIÓN DE CU.....	78
FIGURA 41 RECUPERACIÓN DE PLOMO EN EL SEGUNDO CIRCUITO DEL PROCESO DE FLOTACIÓN.....	78
FIGURA 42 RECUPERACIÓN DE PLOMO EN EL PRIMER CIRCUITO DEL PROCESO DE FLOTACIÓN.....	79
FIGURA 43 RECUPERACIÓN DE ZINC EN EL TERCER CIRCUITO DEL PROCESO DE FLOTACIÓN.....	80
FIGURA 44 RECUPERACIÓN DE PIRITA VS TIEMPO TOTAL DE FLOTACIÓN	81
FIGURA 45 RECUPERACIÓN DE MINERALES POR EXPERIMENTO	82
FIGURA 46 VARIABLES FISICOQUÍMICAS PARA LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE MBS	84
FIGURA 47 VARIABLES FISICOQUÍMICAS PARA LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE EDTA.....	86
FIGURA 48 RECUPERACIONES MINERALES PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE MBS	87
FIGURA 49 RECUPERACIÓN MINERAL DE LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE MBS	88
FIGURA 50 RECUPERACIONES MINERALES PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE EDTA	89
FIGURA 51 RECUPERACIÓN MINERAL DE LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES DE EDTA	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Contribuciones importantes para la tecnología de Flotación.	16
Tabla 2 Pruebas de flotación Bulk, con diversos reactivos y concentraciones	49
Tabla 3 Diseño de experimentos de Flotación Secuencial	51
Tabla 4 Diseño de experimentos para las pruebas de concentración	54
Tabla 5 Resultados de análisis químico por tamaño de partícula.....	59
Tabla 6 Distribución granulométrica correspondiente al pH inicial de 11	64
Tabla 7 Balance metalúrgico del experimento óptimo MBS-TSS-EDTA	83

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de investigación es de aplicación industrial; en él, se busca llevar a cabo una mejora en el proceso de flotación secuencial de los minerales de plomo (Pb), zinc (Zn) y cobre (Cu) producidos por la empresa minera Carrizal Mining, ubicada en el municipio de Zimapán en el estado de Hidalgo, mediante el análisis fisicoquímico de las principales variables (pH, ORP, OD y CE), así como evitar el uso del cianuro.

1.1 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DEL YACIMIENTO.

El distrito minero de Zimapán se encuentra en una franja mineralizada de yacimientos con características comunes. Esta incluye el cinturón de pliegues y cabalgaduras entre Zimapán y Chihuahua en México, hasta el distrito de Leadville, Colorado en E.U.A. Se reconocen cuatro zonas mineralizadas: El Carrizal, El Monte, San Pascual-Santa Gorgonia y La Luz-La Cruz. La composición y morfología del yacimiento, así como su relación de contacto con los intrusivos, diques y diquestratos, ubican al depósito como un skarn proximal cálcico de tipo Pb-Zn-Ag.

En la zona El Carrizal existen varias minas, de las cuales, las más importantes son Las Ánimas, Lomo de Toro y La Escondida [1]. Las estructuras mineralizadas de la zona El Carrizal consisten en vetas, mantos, depósitos de skarn y chimeneas. Las vetas son cuerpos de reemplazamiento, así como de relleno de cavidades. Las chimeneas son estructuras mineralizadas subverticales, de sección elíptica, cuya geometría está controlada por diques y fallas.

La mineralogía de los sulfuros de la chimenea Las Ánimas es muy compleja. Los minerales más abundantes reportados son esfalerita (ZnS), galena (PbS), pirita (FeS_2), pirrotita ($Fe_{1-x}S$), arsenopirita ($AsFeS_2$), calcopirita ($CuFeS_2$), sulfosales de plomo y minerales del grupo de la tetrahedrita, así como numerosos minerales en cantidades muy escasas, como telururos y minerales de bismuto, así como estannita [2].

Entre los minerales no metálicos se encuentra una variedad de minerales de calcosilicatos entre los cuales se observa wollastonita, tremolita, actinolita, augita, granates, hedenbergita, entre otros [3]. Dadas las características mineralógicas de la Zona El Carrizal, que presenta una gran cantidad de sulfuros, la empresa lleva a cabo el proceso de flotación secuencial para la obtención de concentrados de Pb, Cu y Zn.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el impacto de las variables fisicoquímicas: pH, ORP, OD y κ , así como la ausencia de cianuro durante la flotación secuencial de sulfuros minerales de Pb, Cu y Zn.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar mineralógica, química y granulométricamente, las muestras del mineral proveniente de la zona de “El Carrizal”.
- Determinar el tamaño de partícula óptima en el cual se encuentra el máximo grado de liberación de las especies de valor.
- Realizar pruebas de molienda para evaluar el cambio de las variables fisicoquímicas por efecto de este proceso.
- Efectuar pruebas de flotación bulk para determinar concentraciones óptimas de los reactivos básicos.
- Determinar los valores de las variables fisicoquímicas en el proceso actual de flotación secuencial.
- Determinar experimentalmente, la combinación óptima de reactivos que maximicen la recuperación mineral.
- Evaluar el estado de las variables fisicoquímicas que maximicen el proceso.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La flotación actualmente es el método más utilizado para la separación de minerales y a pesar de contar con un siglo de práctica, investigación y desarrollo, al ser un proceso tan complejo aún no ha sido totalmente entendido y permanece relativamente ineficiente. Tal es el caso, que en Carrizal Mining, a pesar de realizar este proceso desde hace tiempo, la flotación se lleva a cabo de manera principalmente empírica y no se cuenta con un análisis de las variables fisicoquímicas que intervienen.

Lo que da como resultado, una recuperación mineral baja (no superior al 60%), por eso se considera de vital importancia, realizar un estudio de las variables fisicoquímicas involucradas en el proceso, para analizar cómo es que cada una de ellas afecta y determinar experimentalmente, las condiciones óptimas que permitan obtener mejores resultados en cuanto a grado de recuperación y ley, lo que reeditaré en mayor ingreso económico tanto para la empresa como para sus trabajadores.

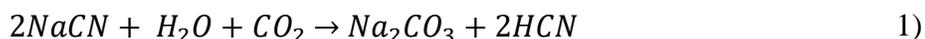
A pesar de que las investigaciones realizadas dan una buena idea del estado que deben guardar algunas variables químicas para llevar a cabo la flotación, aún resulta imposible predecir de manera inequívoca, las condiciones exactas para la separación exitosa de un mineral particular; esto se debe principalmente a que la presencia de un elemento adicional, aunque se presente en ínfimas proporciones, cambia el comportamiento global del sistema.

Lo que hace necesario realizar un estudio fisicoquímico particular que considere las condiciones de la mineralogía de Zimapán, la calidad de agua empleada, las concentraciones y tipos de reactivos empleados, así como las variables de operación que tiene la empresa. Una de las principales aportaciones de este trabajo consiste en proponer la sustitución del cianuro de sodio (NaCN) que actualmente es utilizado como depresor para la esfalerita y pirita.

Debido a que este reactivo presenta riesgos para la salud (altamente tóxico si se inhala, ingiere o al contacto con la piel), así como potenciales daños al medio ambiente. El reactivo por

proponer deberá ser económicamente viable para la empresa y con un desempeño igual o superior al del cianuro.

El cianuro de sodio (NaCN) es una sal sódica del ácido cianhídrico que hidroliza fácilmente en presencia de agua y óxido de carbono [4], dando carbonato de sodio y ácido cianhídrico, como se puede ver en la ecuación 1):



La aplicación de cianuro en el proceso de flotación de circuitos Plomo-Zinc (Pb/Zn) data desde 1922 cuando se introdujo el proceso Sherida-Grisvold, empleando el cianuro como depresor de esfalerita y pirita. A partir de entonces, éste se ha convertido en un reactivo irremplazable debido a su eficiencia y actualmente continúa siendo muy utilizado en este proceso [5].

Sin embargo, el cianuro también constituye un peligro latente para la salud debido a que en un medio ácido puede convertirse en un gas venenoso [6]. Aunque generalmente el proceso de flotación se desarrolla en un ambiente neutro-alcalino, y el cianuro no llega a separarse en su forma gaseosa, éste sí se precipita en los relaves donde se vuelve potencialmente peligroso al alcanzar el curso de agua circundante [7].

El temor acerca del uso del cianuro es de carácter internacional, tal es así que el Parlamento Europeo ha propuesto una prohibición total de este reactivo, ya que se considera que es la única manera de proteger los recursos hídricos y ecosistemas frente a la contaminación de cianuro generado por las actividades mineras [8].

El cianuro, aunque es muy eficiente como depresor de pirita y esfalerita, finalmente es un veneno que tiene el potencial de dañar el ambiente natural alrededor de las minas y, por lo tanto, cada vez existen mayores regulaciones gubernamentales que limitan o impiden su uso [9]. En la naturaleza el cianuro se degrada, pero este proceso puede demorar años o décadas. Los métodos convencionales para tratar al cianuro, como son: tratamiento electrolítico, conversión química y la adsorción, pero suelen ser técnicas muy costosas [10].

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 TEORÍA DE LA FLOTACIÓN DE MINERALES.

El proceso de concentración de minerales por medio de flotación es relativamente reciente, ya que fue patentado en el año de 1906 y desde entonces se ha convertido en el método más importante de concentración mecánica de minerales, ya que ha permitido la explotación de yacimientos complejos y de baja ley, que, de otro modo, habrían sido considerados como no económicos [11].

Esta técnica se utilizó en 1900 para concentrar un mineral de cobre aurífero en Glasdir, Gran Bretaña, logrando que flotara el 69 % de oro [12]. Paralelamente, otros primeros avances del proceso de flotación se llevaron a cabo en Australia entre 1900 y 1910. La flotación por espumas se introdujo en Estados Unidos para la recuperación de cobre en 1911 [13]. Para el año 1935, ya existía una gran cantidad de plantas de flotación que trataban minerales de oro en todo el mundo.

El primer tipo de flotación que se reconoce históricamente es la “flotación no selectiva en aceite”, técnica desarrollada en 1960 y que consiste en mezclar la mena molida con aceite y posteriormente con agua, y dadas las propiedades hidrófobas de los sulfuros, éstos quedan atrapados en una capa de aceite que flota sobre el agua que contiene el resto de los minerales.

Posteriormente se empleó la “flotación de película”, proceso en el cual, el mineral finamente molido se esparce sobre la superficie libre del agua y las partículas de sulfuros sobrenadan en dicha superficie, formando una delgada película que puede ser removida. Tanto la flotación no selectiva en aceite, como la flotación de película han quedado en desuso, dando paso a la “flotación por espuma”, en la cual, la separación se realiza mediante la adhesión de las partículas hidrófobas a pequeñas burbujas de aire que son inyectadas al interior de la pulpa, formando así una espuma mineralizada [12].

Además del descubrimiento del proceso de flotación por sí mismo, existen varios importantes hitos en el desarrollo histórico de este método [14]. La Tabla 1 muestra las principales contribuciones realizadas durante el primer siglo de desarrollo del proceso.

Tabla 1 Contribuciones importantes para la tecnología de Flotación

Año	Autor	Contribución
1860	Haynes	Flotación no selectiva en aceite. [13]
1902	Froment, Potter y Delprat	Método de burbujas generadas con gas para minerales sulfurosos.
1913	Bradford	Empleo de sulfato de cobre como activador de esfalerita y cal como depresor
1921	Perkins y Sayre	Colectores orgánicos sintéticos específicos.
1922	Sheridan, Griswold	Empleo de cianuros como depresores de pirita y esfalerita.
1925	Keller	Xantatos como colectores para minerales sulfurosos.
1929	Gaudin	Control de pH
1934	Wark y Cox	Primeras investigaciones sobre la fisicoquímica de la pulpa
1935		Colectores no catiónicos para minerales no metálicos
1950	Harris	Colector Z-200 (tionocarbamato) para recuperación de cobre.
1970	Boutin y Wheeler	Flotación en columna, proporcionando mejores resultados. [15]
1970-1980	Fuerstenau y Woods	Estudio de la naturaleza electroquímica de la flotación de minerales sulfurosos.
1980	Trahar	Flotación de sulfuros sin colectores
1980	Klimpel	Modelos matemáticos de la cinética de flotación.
1990		Bioreagentes. [16]
2000		Agentes quelantes. [17]

A la fecha, los avances en flotación se enfocan en el desarrollo de nuevos reactivos cada vez más selectivos y de usos más específicos para un determinado mineral, proveniente de un yacimiento específico. Asimismo, los esfuerzos para la mejora del proceso se han enfocado en el control de las variables fisicoquímicas involucradas, es por esto, que el esfuerzo del trabajo de investigación está orientado en este sentido.

Estado Del Arte De Los Reactivos En La Flotación De Sulfuros

En la actualidad, debido a las limitadas fuentes de minerales y a la necesidad de tratar yacimientos de muy baja ley con complejas asociaciones mineralógicas, se han desarrollado nuevas tecnologías para la flotación. El uso de nuevos reactivos de tipo quelante ofrecen la posibilidad de mejorar la selectividad en la flotación de sulfuros complejos.

Wakamatsu y Hanson observaron el efecto sinérgico de la glicina en combinación con xantato sobre sulfuros minerales. La glicina demostró ser un buen agente quelante para minerales de cobre [18]. Harris y colaboradores patentaron el uso de tiodicarbonatos o ditiocarbonatos como colectores para sulfuros metálicos no ferrosos [19].

Nagaraj y colaboradores presentaron otros colectores con propiedades quelantes como los del tipo dialquil tionocarbamatos y dialquil tioureas que presentan mayor selectividad en sulfuros de cobre contra la pirita [20]. Wang y colaboradores emplearon el agente quelante etilendiamina tetra ácido EDTA para inducir la flotación de minerales sin el uso de otro colector alternativo, en un rango de pH de 6-10, encontrando una buena respuesta de flotación con una concentración de 10^{-4} M de EDTA [21].

Marabini y colaboradores emplearon reactivos utilizando grupos funcionales quelantes para yacimientos oxidados de Zn y Pb. Estos reactivos son del tipo *Mercaptobenzotiazol* (MBT) y *Aminotiofenol* (ATP) [22]. Kydros y Gallios han demostrado que la dextrina deprime eficientemente la pirita a un pH de 4 o mayor en la presencia de etil xantato [23].

Boulton y Fornasiero emplean polímeros de poliacrilamida de bajo peso molecular (PAM) conteniendo diferentes grupos funcionales en la depresión de sulfuros ferrosos, encontrando que todos los PAMs deprimen la flotación de pirita sin depresión de esfalerita [24]. Shen y colaboradores, estudiaron el efecto del sulfito de sodio en la flotación de esfalerita y pirita en la presencia de iones de cobre y reportaron que el sulfito promueve la formación de hidróxido de cobre sobre la superficie de la pirita permitiendo su depresión [25].

Ekmekçi y colaboradores emplean el uso de EDTA para prevenir la activación no deseada de pirita y esfalerita por iones metálicos disueltos, encontrando que el uso de este reactivo no sólo previene la activación de esfalerita y pirita por iones de cobre, sino que mejora el desempeño del proceso de flotación [26]. Gül y colaboradores emplearon agentes no tóxicos como el metabisulfito de sodio (MBS), almidón y carbón activado en lugar de cianuro de sodio deprimiendo satisfactoriamente la pirita [27].

Bulut y colaboradores prueban el uso de almidón y metabisulfito como depresores de pirita pura y calcopirita. Su estudio demostró que el metabisulfito es más eficiente en ambientes neutros (pH 7) mientras que el almidón es más eficiente en pH alcalinos (mayor de 12) [28]. Zhen y colaboradores realizan flotación selectiva de calcopirita sobre pirita con glicerina-xantato de sodio como depresor de pirita, obteniendo buena depresión de pirita y buena recuperación de calcopirita [29].

Mehran y colaboradores elaboran una comparación de diferentes depresores no tóxicos de pirita, entre ellos almidón, dextrina, carboximetilcelulosa, EDTA y DETA, encontrando que el DETA (Dietilentriamina) es el más eficiente [30].

2.1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO GENERAL DE FLOTACIÓN

El proceso general de flotación consiste en la separación o concentración de uno o varios minerales, mediante un proceso fisicoquímico complejo que ocurre en las interfaces sólido-líquido; líquido-gaseoso y sólido-gaseoso y está relacionado con la probabilidad de que la

partícula sólida de un mineral valioso se adhiera a una burbuja de aire, debido a la hidrofobicidad de la superficie de la partícula.

Dicha hidrofobicidad se logra mediante la adsorción selectiva de surfactantes llamados colectores. Las burbujas de aire transportan los sólidos a la superficie donde son recolectados y recuperados como concentrado. La fracción que no se adhiere a las burbujas permanece en la pulpa y constituye la cola o relave [31].

Este proceso se lleva a cabo en una celda de flotación, como se aprecia en la Figura 1. Existen varios tipos de celdas: celdas mecánicas, columnas de flotación, celdas neumáticas, entre otras.

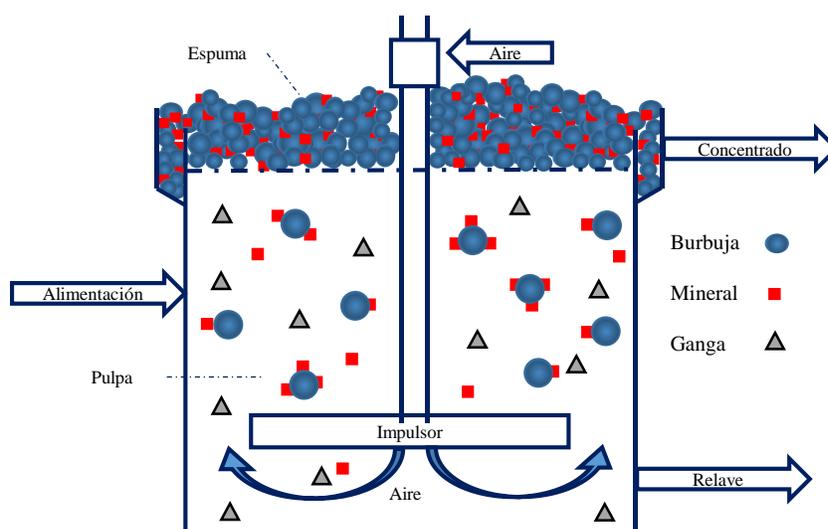


Figura 1 Diagrama de una celda de flotación.

Cabe citar que los metales nativos, sulfuros de metales o especies como grafito, carbón, talco y otras son poco mojables por el agua y se consideran materiales hidrófobos naturales, a este tipo de minerales se les conoce asimismo como aerófilos, es decir que tienen gran afinidad por las burbujas de aire; los óxidos, sulfatos, silicatos y otros son hidrófilos [32].

Los minerales sulfurados de cobre-molibdeno, cobre-zinc, plomo-plata-zinc y cobre-plomo-zinc son ejemplos típicos de minerales sulfurados donde se aplica flotación diferencial o selectiva para procesarlos [32].

Etapas del Proceso. El objetivo del proceso de flotación es obtener un porcentaje de recuperación y una ley mineral, altos. Como ambos propósitos no se pueden lograr en una sola etapa, se realiza de manera secuencial. Las etapas se unen para formar un circuito. Las etapas de flotación más comunes son [33]: La etapa *rougher* (celdas extractoras principales), es la etapa primaria donde se recibe la alimentación y se separa la mayor parte del material enriquecido, en esta etapa, se logran altas recuperaciones y se elimina gran parte de la ganga.

Debido a que esta etapa se opera con la mayor granulometría posible, el concentrado *rougher* está constituido por materiales medios, por lo cual las leyes de este concentrado son bajas y requieren una etapa de limpieza que selectiva el concentrado. Posteriormente, el mineral enriquecido se flota nuevamente en un banco de celdas limpiadoras (*cleaner*), mientras que la ganga se procesa en celdas despojadoras o *scavenger*.

Estos circuitos de limpieza, junto a los circuitos relimpieza, tienen como objetivo aumentar la ley de los concentrados *rougher*, a fin de alcanzar un producto que cumpla con las exigencias del mercado. Dado que la etapa de limpieza es selectiva, normalmente el concentrado *rougher* es sometido a una etapa de trituración, para alcanzar la mayor liberación posible de las especies útiles, antes de alimentarse al circuito de limpieza.

Un esquema generalizado del proceso de flotación se muestra en la figura 2, sin embargo, en la práctica, cada empresa debe adecuar el proceso a sus condiciones particulares [33].

Flotación Secuencial. Cuando se trabaja con varios minerales valiosos, estos son separados selectiva o secuencialmente, uno por uno, en su propio circuito, en este caso, los relaves del primer mineral se convierten en la alimentación para el siguiente circuito y la ganga se encuentra en el circuito final [34]. En la Figura 3 se aprecia un esquema de flotación secuencial para la separación de tres minerales.

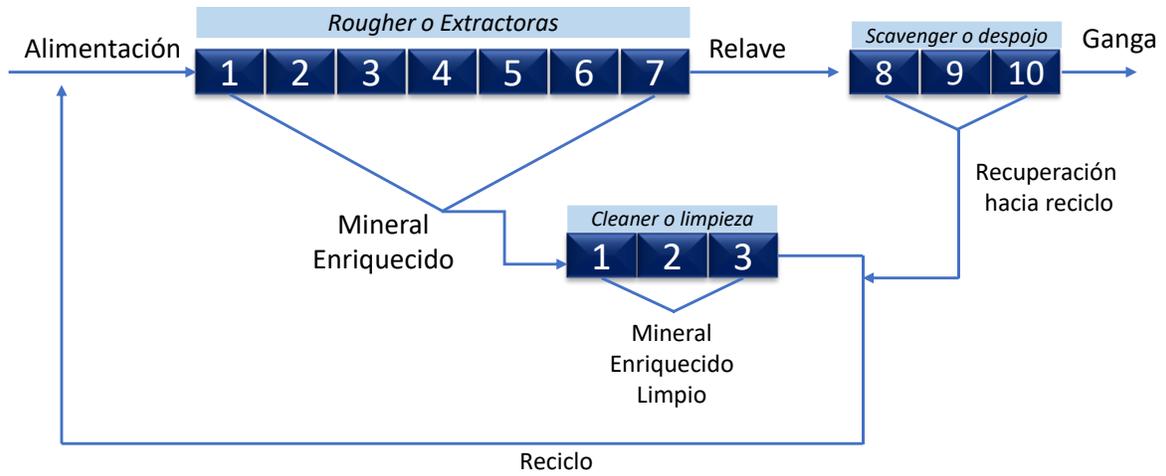


Figura 2 Celdas de un circuito clásico de flotación.

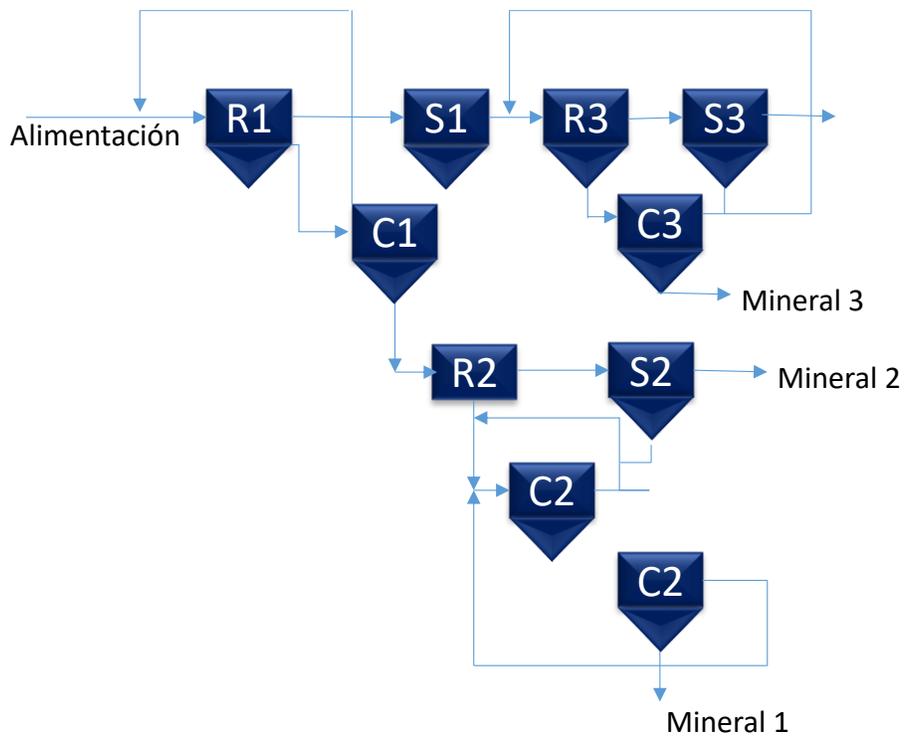


Figura 3 Circuito para la flotación selectiva de 3 minerales.

Flotación Secuencial en Carrizal Mining. La Figura 4 muestra el esquema de flotación secuencial que lleva a cabo la empresa, en donde se puede apreciar que primeramente obtiene el concentrado de plomo, cuyo mineral proviene de la alimentación y ha sido acondicionado con mixtura (esta es una combinación 2 a 1 de sulfato de zinc y cianuro de sodio) y xantato. A partir del relave de este primer banco se obtiene el concentrado de cobre, el cual ha sido acondicionado con más mixtura y un colector tipo tionocarbamato; este concentrado pasa a través de tres limpias. Finalmente, a partir del relave del concentrado de cobre, se flota el zinc, ajustando el valor de pH a 10, agregando cal.

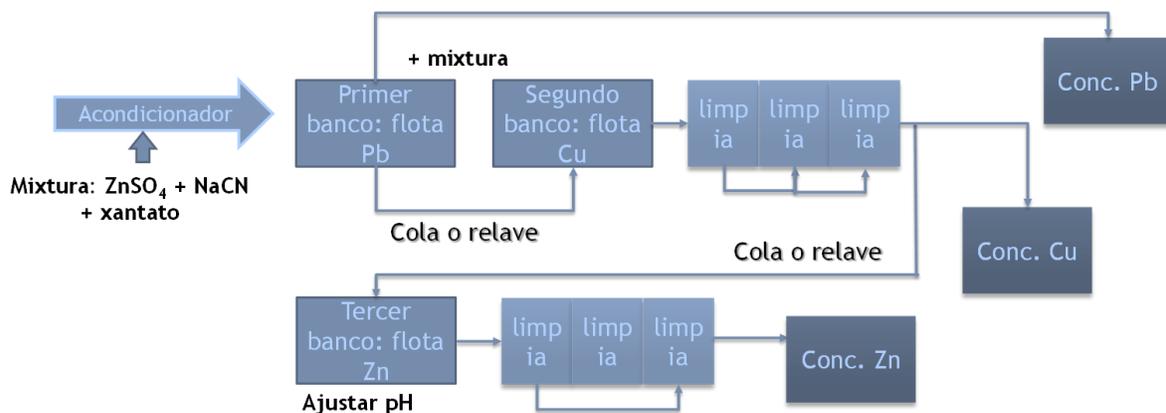


Figura 4 Flotación secuencial en Carrizal Mining.

Variables del proceso de flotación. En el complejo proceso de la flotación interactúan muchas variables, las cuales se pueden clasificar de la siguiente manera [35]:

- *Variables dependientes de los compuestos químicos:* Todas las variables fisicoquímicas que favorecen la hidrofobicidad de los minerales en el ambiente de la celda como: dosificación y potencial de los reactivos (colectores, espumantes, modificadores), pH de mejor selectividad, etc.
- *Variables que dependen del equipamiento:* las concernientes al comportamiento hidrodinámico que involucra el movimiento partícula-burbuja-fluido dentro del

ambiente de la celda de flotación como: diseño de la celda (convencional o columna), agitación de la pulpa, configuración del banco de celdas, remoción de la espuma, etc.

- *Variables dependientes de la operación del proceso:* Velocidad de alimentación, tiempo de retención, tamaño de partículas, grado de liberación, grado de oxidación, densidad de pulpa, temperatura, etc.

2.1.2 PRINCIPIOS DEL PROCESO DE FLOTACIÓN

Importancia del tamaño de partícula. La influencia del tamaño de partícula como variable del proceso de flotación empezó a ser estudiada por Gaudin, Groh y Henderson y a partir de entonces se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre este tema. Trahar, realizó un estudio experimental en varias empresas concentradoras de Australia, encontrando que los minerales únicamente flotan en un rango de tamaños limitado [36].

Por su parte, un estudio realizado por Crawford establece que existe un dominio de flotación (independiente para cada situación), en donde únicamente las partículas de tamaño medio flotarán, dejando a los finos y los gruesos en el fondo; en el caso de las partículas finas, cuando el material valioso se encuentra en este tamaño de partícula, puede ser recuperado al aumentar el tiempo de contacto y al disminuir la turbulencia al mínimo [37].

En la práctica se observa que la eficiencia de la flotación en celdas convencionales disminuye cuando el tamaño de partícula es menor a 38 μm y en el caso opuesto cuando el tamaño de partícula es mayor a 250 μm [38].

Con base en estos estudios se puede exponer que, al trabajar en un sistema de flotación convencional, habrá que buscar el tamaño de partícula óptima para la recuperación. Diversos autores concuerdan en que el tamaño de partícula es una variable importante relacionada con

los subprocesos de colisión, adhesión y separación entre partículas y burbujas en las celdas de flotación [39].

Colisión. Deben cumplirse ciertas condiciones termodinámicas e hidrodinámicas específicas, para que la partícula pueda adherirse a la burbuja; Primeramente, es necesario un encuentro físico entre la partícula y la burbuja a una distancia lo suficientemente cercana que permita que las fuerzas de atracción comiencen a actuar [40]. El proceso de recuperación será exitoso, si durante el corto tiempo que dura la colisión, tiene lugar el adelgazamiento y ruptura de la capa líquida que los separa, formándose una nueva interfase mineral-aire [41].

La eficiencia del proceso de colisión depende de varios factores: tamaño de partícula, densidad de la partícula, tamaño de la burbuja y velocidad de subida de las burbujas; sin embargo, todos los modelos de eficiencia de la colisión predicen un incremento en la eficiencia con un incremento en el tamaño de partícula y en la disminución del tamaño de la burbuja. La dependencia de E_c (eficiencia de la colisión) y D_p (diámetro de la partícula) se puede aproximar de manera general como [42]:

$$E_c \propto \left(\frac{d_p}{d_b}\right)^n \quad 2)$$

Donde: E_c : eficiencia de la colisión burbuja-partícula, d_p : diámetro de la partícula, d_b : diámetro de la burbuja, n : constante que varía entre 1 y 2 y depende del cociente entre las densidades de la partícula y el fluido, el tamaño de burbuja y el régimen del fluido en la superficie de la burbuja.

Adhesión. Éste es un proceso complejo de interacciones hidrodinámicas y fuerzas superficiales. La probabilidad de que este fenómeno ocurra es definida como la fracción de partículas que se mantienen adheridas a la burbuja después que la colisión ha ocurrido, y se modela en términos de tiempo de inducción y contacto [43].

El tiempo de inducción es el mínimo necesario para que ocurra una adhesión estable y se requiere que sea menor que el tiempo de duración de la colisión. En este corto periodo, es necesario que ocurra el reemplazo de la interfaz mineral/solución por mineral/aire, lo cual implica vencer las fuerzas de oposición que surgen de la tensión superficial del agua dispersa en una capa muy delgada que a su vez es función de la afinidad con la superficie mineral [44].

La termodinámica de la flotación ofrece información acerca de si el proceso de adhesión de una partícula a la burbuja puede ser posible. Para que este proceso sea termodinámicamente factible, el cambio de energía libre superficial para la adhesión partícula/burbuja en medio acuoso, debe ser como indica la ecuación 3 [45]:

$$\Delta G \propto \gamma_{sv} - \gamma_{ls} - \gamma_{lv} \quad 3)$$

Donde, ΔG = variación de energía libre superficial durante la adhesión partícula/burbuja
 γ_{sv} = Tensión superficial sólido – vapor, γ_{ls} = Tensión superficial líquido – sólido y
 γ_{lv} = Tensión superficial líquido – vapor. La ecuación anterior puede ser modificada, mediante la ecuación de Young 4):

$$\Delta G \propto \gamma_{lv}(\cos \theta - 1) \quad 4)$$

Donde: θ = ángulo de contacto entre las tres fases (sólido, líquido y gas) como se aprecia en la figura 5. A partir de esta ecuación se puede establecer que el proceso de adhesión partícula – burbuja sólo es termodinámicamente factible si el ángulo de contacto es mayor a cero. Un ángulo de contacto cercano a 90° es suficiente para la flotación efectiva en la mayoría de los casos [46].



Figura 5 Ángulo de contacto de un sólido con la burbuja.

Así, el proceso de flotación se da como una tendencia o probabilidad que queda definida por la ecuación 5) [44]:

$$P=P_c * P_a * P_p * P_f \quad 5)$$

Donde: P: Probabilidad de flotación, P_c: Probabilidad de colisión partícula/burbuja, P_a: Probabilidad de adhesión partícula/burbuja, P_p: Probabilidad de que la partícula quede unida a la burbuja y sea llevada a la superficie y P_f: Probabilidad de que el agregado partícula/burbuja se mantenga a pesar de la acción limpiadora de la espuma y aparezca en el concentrado.

Separación entre partículas y burbujas. El análisis de la separación es de vital importancia en los sistemas turbulentos, debido a la constante presencia de tensiones que impactan y que pueden llegar a desestabilizar el agregado partícula-burbuja. La estabilidad de los agregados partícula-burbuja ha sido investigada teóricamente por Schulze [47], y experimental por Crawford y Ralston [37], exponiendo una relación establecida entre el tamaño de partícula máximo flotable (d_{p max}) y el ángulo de contacto, la densidad de la partícula, el tamaño de burbuja y la velocidad.

Se puede definir, que la fuerza resultante entre la fuerza de adhesión (que es directamente proporcional al ángulo de contacto) menos la fuerza de separación definirá la estabilidad del agregado partícula-burbuja. La fuerza de separación, a su vez, estará influenciada por la gravedad, la flotabilidad estática, la presión hidrostática, la fuerza capilar y las fuerzas adicionales causadas por la agitación en la celda de flotación. [48]

Trahar y Warren (1976) llevaron a cabo experimentos de flotación en concentradoras industriales y concluyeron que la recuperación de sulfuros decae arriba de 100 micrones (μm) y por debajo de 10 μm, esto es como resultado de la separación entre partícula/burbuja debido al tamaño o a la falta de hidrofobicidad o ambas [49].

2.1.3 REACTIVOS EN EL PROCESO DE FLOTACIÓN

Los compuestos químicos presentes en la flotación constituyen la variable más importante del proceso; sin ellos, este método de concentración no hubiese podido mostrar la eficiencia que hoy representa. Los reactivos de flotación se añaden al proceso para lograr acciones específicas que permitan la separación de mineral valioso de la ganga, valiéndose de las diferencias en las propiedades superficiales de los diferentes minerales

Sin embargo, debido a la complejidad del proceso, las varias interacciones que ocurren, así como las liberaciones incompletas de mineral y el amplio rango de elementos presentes, es difícil cuantificar el comportamiento de cada reactivo; en ocasiones, los cambios realizados para modificar un resultado particular pueden tener efectos secundarios que anulen el efecto deseado [50].

Por eso se vuelve de vital importancia un estudio de las variables fisicoquímicas, que permita crear un conjunto de reactivos idóneos que permitan un desempeño metalúrgico óptimo. La química de la pulpa que participa en el proceso de flotación es un sistema complejo que incluye la interacción de todos los aditivos, incluyendo colectores, depresores, activadores, reguladores de pH, espumantes y, sobre todo, los componentes solubles del mineral y las superficies alteradas del mismo [51]. La clasificación actual, está basada en la función de cada reactivo en particular. De esta manera, están divididos en: colectores, espumantes, y modificadores [51].

Colectores Se pueden definir como sustancias químicas orgánicas en las cuales, la estructura molecular se divide en un grupo polar y uno apolar. La porción no polar de la molécula del colector es un radical hidrocarbonado que no reacciona con el agua (repelente al agua); en contraste, la parte polar sí reacciona [51].

La función del colector es hacer hidrofóbica la superficie del mineral deseado, facilitando las condiciones para la fijación de las partículas a la burbuja de aire, disminuyendo la humectación y aumentando el ángulo de contacto con las burbujas, por lo cual, es el reactivo químico más importante utilizado en la flotación [52].

Los colectores suelen clasificarse dependiendo de su carga iónica: pueden ser no iónicos, aniónicos o catiónicos. Los no iónicos, normalmente son compuestos no polares, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. Se considera que estos colectores brindan al mineral su característica hidrofóbica al crear en la superficie de la partícula, una fina capa.

Por su parte, los colectores aniónicos, son los más empleados en la flotación [53] y se trata de ácidos débiles o sales ácidas que ionizan en el agua, produciendo un colector que tiene una carga negativa final, que se unirá a la superficie del mineral y una cadena hidrocarbonada que se extiende fuera del líquido como se aprecia en la Figura 6.

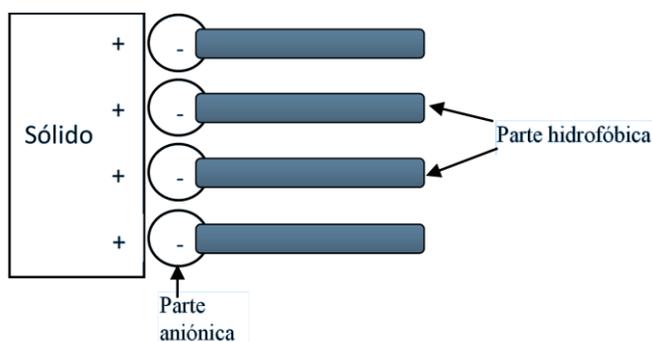


Figura 6 Estructura de un colector aniónico.

Los colectores aniónicos más comunes para minerales sulfurados son los del tipo sulfhídrido como los xantatos y los ditiofosfatos. Los xantatos son sales sódicas o potásicas del ácido xántico o xantogénico. Son los más empleados debido a su gran selectividad ya que reaccionan químicamente con las superficies de los sulfuros y no tienen afinidad alguna por el mineral de ganga [54].

Los xantatos, se deben utilizar en circuitos neutros o alcalinos ya que en medio ácido sufren hidrólisis. El empleo de xantatos con cadenas hidrocarbonadas más largas, incrementa el grado de hidrofobicidad [53]. La Figura 7 muestra la disociación y partes de los xantatos.



Figura 7 Disociación y partes del Xantato.

Espumantes son sustancias tensoactivas heteropolares que pueden adsorberse en la interfase agua-aire. Su función es estabilizar las burbujas de aire, de manera que permanezcan bien dispersas y permitan la formación de una capa de espuma estable que pueda ser removida antes de que las burbujas revienten [54].

Los espumantes más ampliamente utilizados son los alcoholes, particularmente MIBC (Methyl Isobutyl Carbinol ó 4-methyl-2-pentanol) o cualquier polímero soluble en agua basado en óxido de propileno como el polipropilenglicol. Éstos últimos, han mostrado gran versatilidad para alcanzar las características esperadas de un espumante [53]. Actualmente, se comercializan productos de base glicol con el nombre de Aerofroth y Dowfroth.

Modificadores, son reactivos de gran importancia que regulan la interacción entre los colectores y los minerales individuales; es gracias a estos químicos que es posible aislar minerales individuales de los sulfuros complejos. Los modificadores pueden incrementar o disminuir la adsorción del colector en un determinado mineral. Es importante destacar que un modificador que sirve como depresor para una combinación específica de mineral/colector, sirva como depresor para otra combinación [53].

Los modificadores pueden clasificarse según se aprecia en la Figura 8:

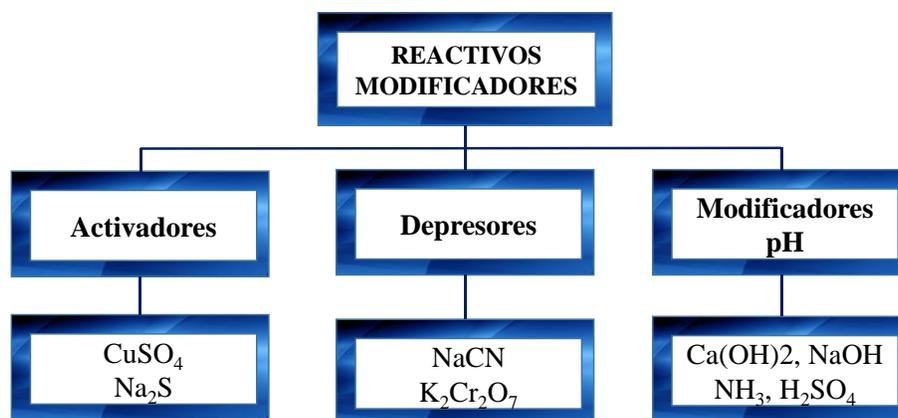


Figura 8 Clasificación de reactivos modificadores.

Activadores. Sirven para aumentar la adsorción de los colectores o para fortalecer el enlace entre el colector y la superficie del mineral [55]. Generalmente, se trata de sales solubles que ionizan en medio acuoso, los iones reaccionan con la superficie del mineral generando una capa mono molecular y provocando que la superficie del mineral quede favorable a los colectores.

Hay distintas maneras de actuar sobre una superficie: Renovando o limpiando la superficie del mineral afectada por un proceso secundario como la oxidación o la adhesión de lamas (por ejemplo, agregando ácido sulfúrico); formando en la superficie una capa particularmente favorable para la adsorción del colector (por ejemplo, sulfidización de las superficies de los óxidos); reemplazando en la red cristalina algunos iones metálicos por otros que forman uniones más firmes con los colectores (Activación de la superficie de la esfalerita por ion Cu).

Depresores. Su función principal es disminuir la flotabilidad de un mineral, haciendo su superficie más hidrofílica o impidiendo la adsorción de colectores que puedan hidrofobizarla. Para conseguirlo, se introduce en la pulpa un ion que compita con el del colector por alcanzar la superficie del mineral; o mediante la neutralización química y eliminación del colector o añadiendo sustancias que generan grupos hidrófilos que una vez que alcanzan la superficie del mineral orientan la parte polar hacia el agua [55]. En el caso de la pirita, se sabe que ésta se deprime con cianuro y bisulfato de sodio y para deprimir la esfalerita, normalmente el sulfato de zinc presenta buen comportamiento [56].

Modificadores de pH: los reactivos más simples son los destinados a la modificación del pH. La química de la superficie de todos los materiales se ve afectada por esta variable. En general los minerales generan una superficie con carga positiva bajo condiciones ácidas y una superficie con carga negativa, en un medio alcalino. Dado que cada mineral cambia su carga de positiva a negativa a determinado pH, es posible manipular la atracción de los colectores hacia las superficies, ajustando el pH [53].

El circuito alcalino es generalmente más empleado que el ácido, ya que los reactivos suelen ser más estables y las sales de los iones pesados precipitan eliminándolos de la pulpa. Para conseguir el pH necesario, se recurre a ácidos y bases económicos, utilizándose comúnmente, cal, hidróxido de sodio, carbonato de sodio y ácido sulfúrico.

2.1.4 CARACTERÍSTICAS DE FLOTACIÓN DE MINERALES DE INTERÉS

La galena (PbS) es un mineral muy abundante, comúnmente localizado en depósitos de sulfuros alrededor del mundo. Forma granos angulares con bordes puntiagudos, bien definidos. Presenta un Inter crecimiento con la esfalerita, otros sulfuros y minerales de ganga [57].

Bajo las condiciones correctas puede flotar sin la necesidad de un colector. Se forma una superficie hidrófoba que se oxida ligeramente. Esta superficie es rica en azufre y deficiente de metal y/o consiste en azufre elemental [58]. Es importante destacar que la naturaleza de la superficie de la galena depende del ambiente (oxidante o reductor) en el que se encuentre [59].

El xantato es el colector más empleado en la práctica para la flotación de la galena. Recientemente, se ha demostrado que la variable Eh tiene un efecto importante en la recuperación del mineral. A -400 mV la recuperación únicamente es debida a la presencia del xantato. No obstante, conforme aumenta el valor de Eh, la recuperación aumenta considerablemente, independientemente de la concentración del colector, hasta llegar a un valor máximo alrededor 150 mV, pasados los 200 mV nuevamente se aprecia una depresión en la flotación de la galena ocasionada por la formación del ión plumbita y el dixantógeno [60].

El cianuro, comúnmente empleado en los circuitos plomo-cobre-zinc como depresor de la esfalerita y la pirita, presenta un efecto importante. La adición de este reactivo mejora la recuperación de la galena para valores de Eh entre -200 mV y 300 mV, en comparación a la recuperación observada en ausencia de cianuro, como se aprecia en la Figura 9 [61]. Este efecto puede deberse a que el cianuro merma la cantidad de azufre en la superficie de la galena, al formarse el ion SCN^{-1} dejando una superficie residual rica en plomo, que es más receptiva al efecto del xantato. [62].

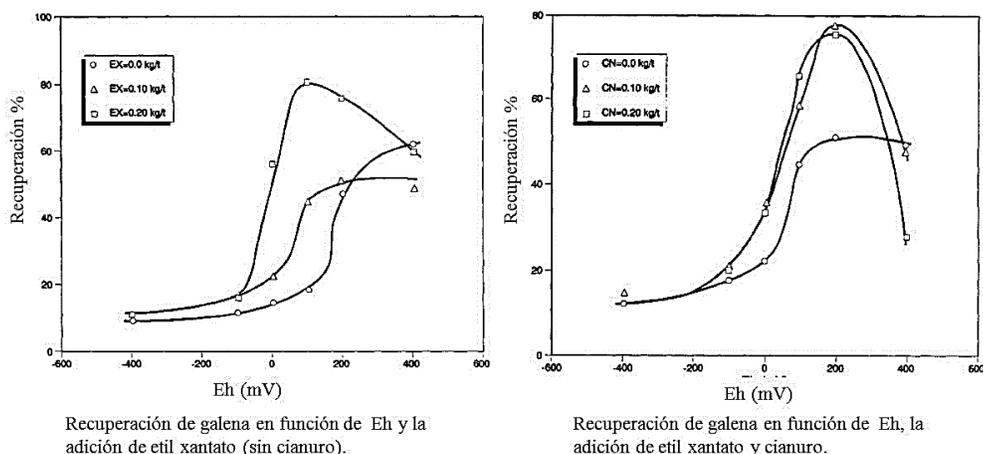


Figura 9 Influencia del Eh en la recuperación de galena.

Se observa la depresión de galena a pH superiores a 11 debido a la formación de especies de hidróxido de plomo, particularmente $\text{Pb}(\text{OH})_4$ que queda retenida en la superficie [63].

Pirita, existe una alta presencia de pirita en los concentrados de cobre, plomo y zinc. Esta alta flotabilidad de la pirita es debida a su activación por cobre. (El cobre proveniente del propio mineral o bien del que se añade al circuito de zinc para activar la esfalerita). [64] Diversos estudios muestran que para deprimir la pirita es necesario contar con un pH muy alcalino, tiempos muy largos de acondicionamiento y una gran superficie oxidada [65] alcanzar estas condiciones de operación resulta costoso [66].

El uso de cianuro de sodio como depresor de la pirita para ambientes alcalinos, es la práctica más común [67], Se han empleado especies como sulfito de sodio, bisulfito, metabisulfito o dióxido de azufre como depresores de pirita, aunque también deprimen la galena y la esfalerita en los circuitos de cobre en pH neutral [68]. Shen, comprobó que una concentración de $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de sulfito de sodio resulta óptima, pues la flotación de esfalerita decrece sólo ligeramente, mientras que, para la pirita, la concentración se reduce a la mitad [69]; por su parte, Bulut, estudió el efecto del metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), encontrando una depresión prácticamente completa en el caso de pirita pura, empleando una concentración de 100 mg dm^{-3} a pH 10 [70].

Esfalerita, es el mineral de zinc más importante, de la cual se obtiene más del 85% de zinc. Los yacimientos de zinc más viables comercialmente contienen arriba del 4% de este mineral [71]. El zinc, por lo regular, es el tercer mineral recuperado en el circuito de flotación Pb-Cu y Zn. A lo largo del proceso, la esfalerita puede activarse de manera inadvertida e indeseada, resultando en contaminantes para los concentrados de plomo y cobre. [72]

Esta, es debido a iones de cobre, plomo, plata, etc., provenientes del propio sistema (oxidación de los minerales, uso de agua reciclada, etc.) [73]. Por ejemplo, investigaciones recientes, han demostrado que el cobre se deposita en la esfalerita a partir de iones de cianuro cuproso producidos por la acción del cianuro sobre compuestos cúpricos [74].

Este efecto de la flotación inadvertida puede ser controlado con reactivos como sulfato de zinc, cianuros, bisulfitos, carbonato de calcio y sulfuro de sodio. [72]. Dentro del circuito de flotación propio del zinc, se ha observado que los minerales sulfurosos tales como la esfalerita (ZnS) y la marmatita ($(\text{ZnFe})\text{S}$), en general no hidrofobizan de manera importante cuando se ponen en contacto con colectores tipo xantato; por lo que se hace necesario su activación con cobre con el propósito de formar una capa de sulfuro de cobre sobre la esfalerita, el cual sí posee afinidad por dichos colectores [73].

2.1.5 IMPORTANCIA DEL PROCESO DE MOLIENDA

La principal función de la etapa de molienda es preparar el mineral para su subsecuente beneficio; dicha preparación es de dos formas [75]: Preparación física: brinda ciertas características físicas para la alimentación de la flotación, como pueden ser tamaño de partícula o porcentaje de sólidos. Preparación química: preparación de una pulpa con una condición química más conductiva para la flotación selectiva.

Interacción galvánica. Durante el proceso de molienda que antecede a la flotación ocurre una interacción galvánica entre el mineral y los medios de molienda, así como entre los propios minerales, como se aprecia en la Figura 10. A nivel de la superficie ocurren reacciones de óxido-reducción, debido a la diferencia de potenciales [76]. En la interacción, el mineral con el más alto potencial de electrodo actúa como cátodo y se reduce, mientras que el mineral con menor potencial se convierte en el ánodo y se oxida. [77].

El proceso de interacción galvánica se describe a continuación [78]: Los medios que contienen hierro, resultan anódicos respecto a los minerales sulfurados, permitiendo un flujo de electrones desde el hierro hacia el mineral, como resultado, el medio se corroe a una tasa acelerada y los electrones extra provocarán la reducción del oxígeno disuelto en la interfase mineral-agua, asimismo reaccionan con el agua para formar iones hidroxilo.

La presencia de estos iones hidroxilo cerca de la superficie del mineral permite la formación de una capa de hidróxidos metálicos, tanto de minerales valiosos como de ganga, lo cual dificulta la separación del mineral [79]. Esta interacción galvánica ocurre entre medios libres de acero y el mineral, pero es mucho más fuerte entre medios que contienen acero y minerales de tipo sulfuro [78]. Se ha demostrado que existen tres condiciones químicas importantes en las que los medios de molienda afectan la flotación del mineral, la concentración de oxígeno disuelto, el potencial de pulpa y la oportunidad de la interacción galvánica entre medios y mineral.

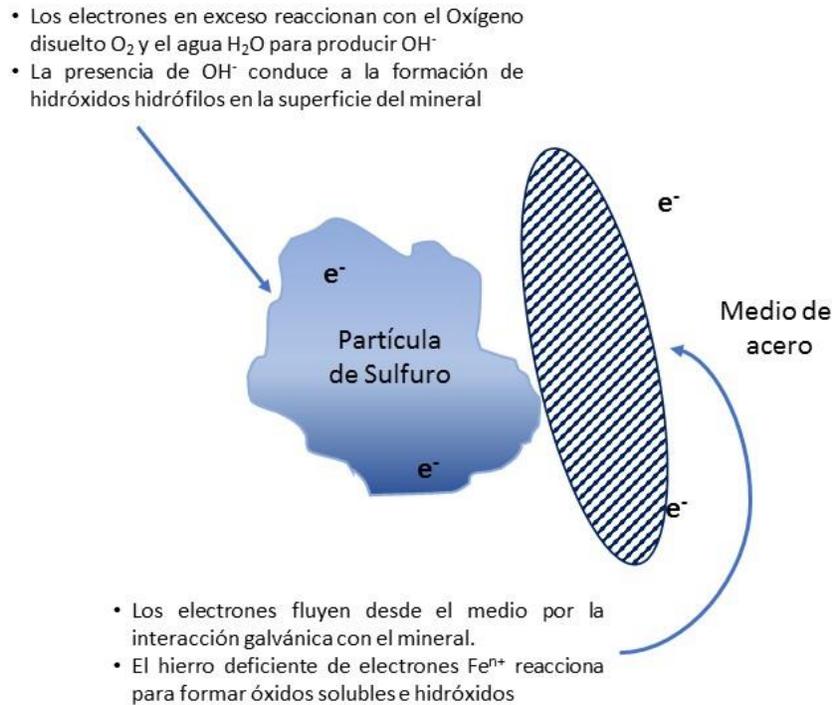


Figura 10 Mecanismo de interacción galvánica entre el mineral y el medio de molienda.

Influencia de los medios de molienda sobre minerales. Esfalerita En circuitos complejos de sulfuros en donde se flota zinc, su recuperación ocurre posterior a la flotación de plomo y cobre, relativamente lejos de la molienda primaria, por lo que se considera que ya no existe efecto de los medios; sin embargo, sí se observa la influencia de la molienda, ya que en los concentrados de plomo y cobre se puede apreciar esfalerita flotada naturalmente [80]. Diversos estudios han demostrado que la flotabilidad natural de la esfalerita se incrementa cuando la molienda se realiza en medios que no contienen hierro [81], como en el caso de la molienda autógena. Respeto a la galena, n el caso de este mineral, los estudios han mostrado que la flotación, al emplear un colector tipo tiol es más rápida cuando procede de una molienda autógena o con acero inoxidable, que cuando procede de una molienda con medios que contienen hierro [82].

Guy y Trahar [82] atribuyen este efecto promotor de los medios sin hierro a los siguientes mecanismos: a) el mantenimiento de un alto potencial de pulpa se ha relacionado a la flotación de galena con potenciales altos [83]. b) La flotación natural de la galena, que es más fuerte

después de una molienda sin medios de hierro, y es atribuida a la oxidación de la superficie de la galena, ocasionando la formación de azufre elemental hidrofóbico [82].

En lo que respecta a la pirita en la actualidad no existe una tendencia clara que indique los efectos de la molienda sobre la pirita [84]. Algunos trabajos señalan que tiende a flotar más rápido en presencia de colectores, después de la molienda con medios con hierro [85]. Otros trabajos, sin embargo, observaron lo contrario [80]. Rao y colaboradores sugieren que su hidrofobicidad es el resultado de la formación de azufre elemental en la superficie, resultado del contacto galvánico entre la pirita y el hierro erosionado [86].

2.2 VARIABLES FISICOQUÍMICAS

2.2.1 PH

El potencial de iones hidrógeno es una variable fisicoquímica, la cual describe el grado de acidez o alcalinidad presente en una solución. Esta variable se mide en una escala que va desde 0 a 14 y que se basa en la concentración de iones hidronio (H_3O^+) en una solución [87]. En el agua pura, estas concentraciones son exactamente iguales; es el punto de neutralidad y corresponde a un $ph=7$. Se obtiene a partir de la ecuación 6:

$$pH=-\log[H_3O^+] \quad 6)$$

Un pH menor a 7 indica acidez: mayor a 7 indica alcalinidad. En flotación, el control de pH resulta vital para la recuperación selectiva de minerales. Esta variable es una medida muy importante en la operación. Algunos minerales como la pirita no flotan bien en circuitos alcalinos. Las soluciones alcalinas además son ligeramente cáusticas, lo que facilita la limpieza de la superficie mineral. La Figura 11 muestra los rangos de pH para la flotación selectiva en circuitos de cobre – plomo – zinc.

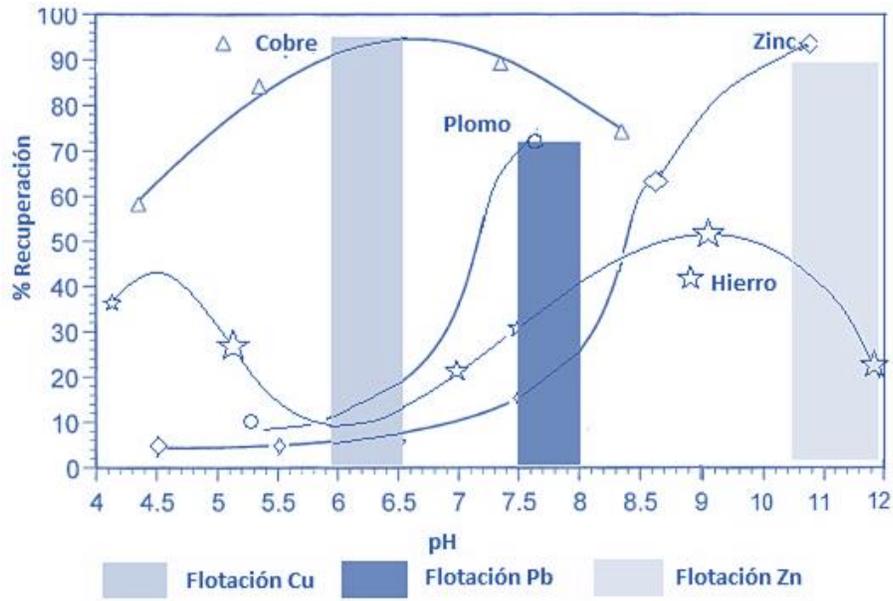


Figura 11 Efecto de pH en la flotación selectiva de Cu-Pb-Zn.

Como se puede apreciar, el mineral de cobre flota mejor en ambientes ligeramente ácidos (6.8 aproximadamente), mientras que la galena flota selectivamente de la esfalerita en ambientes ligeramente alcalinos (pH 7.5-9), pero arriba de 10.7, es posible que se pierda galena en los relaves [88]. Algunos trabajos indican que con valores de pH superiores a 10, la superficie de galena tiende a deprimir la flotación de plomo [89]. Asimismo, también se observa que la esfalerita tiene mayor recuperación en pH superiores a 10, región en donde la pirita no presenta buena flotación.

La calcopirita presenta una flotabilidad natural, siempre que su superficie no esté oxidada; y es dependiente del pH; a valores bajos, este mineral flota sin necesidad de colector; sin embargo, a pH alcalinos se forman hidróxidos de cobre y hierro sobre la superficie [90]. Garner y Woods, propusieron que, en la solución ácida, se forma azufre elemental consiguiendo que el mineral se vuelva hidrófobo [91].

En la literatura, se maneja un rango muy amplio de pH para la flotación de galena, el cual puede ir desde ambientes ácidos hasta ambientes alcalinos. Asimismo, se ha encontrado que la galena

se deprime con valores de pH superiores a 11, debido a la formación de hidróxidos, particularmente $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, el cual se retiene en la superficie [92].

Los sulfuros de zinc como la esfalerita (ZnS) y la marmatita (ZnFeS), normalmente no se hidrofobizan con colectores de tipo xantato de cadena corta, por lo que se hace necesaria su activación con iones de cobre [93]. Es bien sabido que la flotación de esfalerita activada por cobre es dependiente del valor de pH. Por ejemplo, Steiniger mostró que la flotación de esfalerita decae en un rango de pH de 6 a 9, dependiendo de la cantidad de CuSO_4 añadido [94].

En el caso de la pirita, el control de pH es uno de los métodos más utilizados para su depresión, ocurre en medio alcalino y se debe a la descomposición rápida de la forma del colector, previniendo la formación de dixantógeno y la superficie de la pirita consistiría en un hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) hidrófilo en concentraciones altas del ión hidroxilo [95]. Contrariamente, en pH entre 5.5 y 9, se ha encontrado que la pirita es muy soluble, liberando iones de hierro hacia la solución, permitiendo así una buena adsorción del colector.

2.2.2 *ORP*

El Potencial de óxido reducción (ORP) es la medida en mV, de la capacidad que tiene una solución para transferir electrones (oxidación-reducción). Esta variable también se conoce como REDOX. No es una medida de concentración directa, sino de un nivel de actividad.

Su nombre refleja el hecho de que, en una reacción química, la reducción y la oxidación son complementarias; es decir, si una especie se oxida (pierde electrones) entonces otra especie debe aceptar dichos electrones y entonces se dice que se reduce (gana electrones).

Los agentes oxidantes, tienen la capacidad o potencial de adquirir electrones y por lo tanto se reducen, dejando una disminución en el estado de oxidación del elemento; por su parte los agentes reductores son aquellos que poseen la capacidad de donar electrones y entonces se

oxidan. El punto de referencia para todas las reacciones de oxidación- reducción es el ión hidrógeno (reacción H^+/H_2), la cual tiene un potencial estándar $E_o=0$ mV reacción 7).



El control de la variable ORP ó Eh puede jugar un rol muy importante en la flotación de minerales sulfurados, ya que influencia las reacciones que ocurren en la superficie de los minerales, y en consecuencia en el comportamiento de la flotación. Usualmente, esta variable está en función del oxígeno disuelto y principalmente del pH [96].

Es sabido que los sulfuros flotan preferentemente en un ambiente reductor. La magnitud de la diferencia de potencial afecta las energías relativas de carga de los electrones en la interfaz mineral-solución, controlando la velocidad de reacción [97].

El ORP se considera una variable dependiente de otros parámetros como el pH, la concentración de oxígeno disuelto, e incluso el tipo de material empleado en la molienda, por lo que se aprecia difícil predecir su efecto cuando cambian estas variables [98]; sin embargo, es un indicador de la condición de la pulpa respecto a su respuesta de flotación. Por ejemplo, algunos estudios han encontrado que la calcopirita flota de la galena en un potencial de 450 mV y que no flota en un ambiente reductor; asimismo se observó que la galena flota eficientemente en un potencial de -150 mV [99].

2.2.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA κ

La Conductividad (κ), o específicamente la conductividad electrolítica se define como la capacidad de una sustancia de conducir corriente eléctrica. Todas las sustancias poseen conductividad, es decir, se trata de una característica intrínseca de todos los materiales [100]. En soluciones, la corriente se transfiere mediante cationes o aniones; en este caso, el grado de conductividad varía de muy baja conductividad, como en el agua pura, a muy alta conductividad, como en el caso de soluciones cuyos compuestos se ionizan.

La mejor manera de estimar la concentración total de especies iónicas en una solución es midiendo su conductividad [101]. Naturalmente, es una medida no específica y no puede reemplazar el análisis químico de la solución, pero si la composición cualitativa de la solución es constante, la conductividad da una medida rápida de la concentración. La conductividad κ se calcula utilizando la conductancia G y la constante de celda K ecuación 8).

$$\kappa = G \cdot K \left(\frac{S}{cm} \right) \quad 8)$$

2.2.4 OXÍGENO DISUELTO

El Oxígeno Disuelto (OD) se refiere al nivel de oxígeno libre O_2 que se encuentra presente en el agua u otras soluciones. Diversas investigaciones demuestran que los resultados de la flotación de minerales se ven fuertemente influenciados por el contenido de oxígeno en la solución de la pulpa.

Se ha establecido una conexión entre el contenido de oxígeno y la flotabilidad [102]. El rol exacto del oxígeno en la flotación de sulfuros es complicado e incluso controversial. Algunos estudios han demostrado que la interacción de los xantatos con los sulfuros incrementa con el contenido de oxígeno en la pulpa por la formación de dixantógeno, mientras que otras investigaciones concluyen que puede ocurrir una buena flotación basada en xantatos con muy poco o nada de oxígeno, únicamente manteniendo un nivel de ORP suficientemente alto [103].

Las pruebas de flotación de calcopirita muestran que incrementar el nivel de oxígeno de la pulpa, incrementa la velocidad de recuperación de manera significativa [104]. Implementar etapas de aireación para incrementar el contenido de oxígeno disuelto ha resultado exitoso, ya que la adsorción del colector se incrementa.

Diversas investigaciones realizadas sobre distintos minerales sulfurosos muestran que la flotación de la calcopirita aumenta hasta un máximo incrementando la concentración de OD. En contraste, la galena requiere muy poca o nada de oxidación y flota fácilmente. En el caso de los

sulfuros ferrosos, las propiedades de flotación cambian con la oxidación, de esta forma, entre más sea la concentración de OD más se deprime este mineral [105].

Una extensa aireación de minerales ferrosos previene la activación indeseada de estos minerales por iones de cobre. Por lo tanto, se puede concluir que el oxígeno disuelto en la solución de la pulpa puede jugar un papel tanto de depresor como de activador.

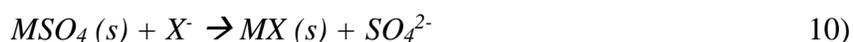
2.3 REACTIVOS Y REACCIONES

2.3.1 XANTATO AMÍLICO DE POTASIO (XAP): $C_6H_{11}OS_2K$

Es un reactivo que se emplea normalmente en operaciones que requieren un poder colector más alto. Se emplea en la flotación de minerales sulfurosos de cobre y en circuitos de flotación con acidez moderada. Los xantatos tienden a descomponerse en soluciones con un pH inferior a 6.0. Teoría química de la adsorción de Xantato. Antes de que ocurra la adsorción del Xantato en la superficie del mineral, es necesario que ocurra una oxidación superficial como muestra la reacción 9):



Estos óxidos superficiales posteriormente habrán de reaccionar con los iones colectores, generando sales metálicas menos solubles que las especies oxidadas reacción 10):



Teoría electroquímica de la adsorción de Xantato. La reacción de oxidación de Xantato (con la formación de dixantógeno) es como indica la reacción 11):



La reacción de reducción es como se muestra en la ecuación 12):



Reacción global se establece como indica la ecuación 13):



Así se crea un recubrimiento superficial hidrofóbico debido al azufre elemental.

2.3.2 PROMOTOR XL 2062

Es una sal insoluble en agua, del tipo tionocarbamato (derivado del Xantato). Debido a su alta selectividad sobre la pirita, su principal aplicación es en la flotación de sulfuros de cobre y esfalerita activada con cobre, en ambientes ácidos. El XL 2062 es un colector fuerte que opera en rangos de pH de 4 a 9. Es un colector rápido que produce recuperaciones moderadas en muchas aplicaciones [106].

2.3.3 SULFATO DE ZINC ($ZnSO_4$).

El Sulfato de Zinc se utiliza como el principal agente depresor de la esfalerita durante la flotación de yacimientos complejos de cobre-plomo-zinc. En teoría, la esfalerita no responde adecuadamente a las cadenas cortas de los xantatos y no debería flotar, pero en el proceso, puede ser que la esfalerita se active con iones de los metales propios del mineral. Diversos estudios han demostrado que el sulfato de zinc solo no deprime la esfalerita, sino que la acción reductora ocurre en presencia de iones hidroxilo que se adsorben en la superficie de la esfalerita y previenen la adsorción del xantato [107].

La reacción por la que la esfalerita es activada por iones metálicos es indicada por la ecuación 14):

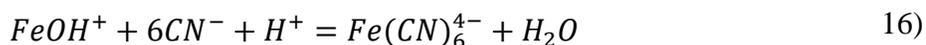


La depresión de esta esfalerita activada por la acción del ZnSO₄ es marcada por la reacción 15):



2.3.4 CIANURO DE SODIO.

El cianuro de sodio NaCN es un potente depresor de minerales sulfurosos de hierro, esfalerita activada y sulfuros de cobre. Se utiliza ampliamente debido a su eficiencia. Diversas investigaciones sugieren que la principal razón para la depresión de sulfuros ferrosos por la acción del cianuro se debe a la formación de cianuros metálicos muy estables, que reducen la concentración de los cationes a tal grado que la adsorción del colector no puede ocurrir. Las reacciones que se llevan a cabo son 16) y 17):



2.3.5 METABISULFITO (Na₂S₂O₅) Y TIOSULFATO DE SODIO (Na₂S₂O₃) (TSS).

En el procesamiento de minerales el tiosulfato y metabisulfito de sodio (Na₂S₂O₅) son los compuestos más ampliamente empleados. Son depresores para la pirita y la galena durante la flotación selectiva de yacimientos de cobre-plomo-zinc. Estos compuestos se han empleado como sustitutos del cianuro en las plantas, aunque también presentan un efecto depresor en los metales. Yamamoto propone la siguiente reacción 18) de descomposición del Xantato con el sulfito:



2.3.6 EDTA (ÁCIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO)

Los reactivos quelantes tienen la capacidad de formar compuestos selectivos estables con los cationes presentes en la superficie del mineral. [108] Son una clase particular de reactivos complejantes de largas moléculas orgánicas capaces de enlazarse a los iones metálicos por medio de dos o más grupos funcionales, con la formación de uno o más anillos, los cuales se llaman “quelatos”, como se ilustra en la figura 12.

Se emplean en la flotación, debido a su habilidad de reaccionar con los metales pesados y los de transición y asimismo por su incapacidad de formar enlaces con el material de ganga como silicatos y carbonatos [109]; asimismo ayudan disolviendo los hidróxidos metálicos promoviendo la adsorción del colector. Debido a que el agente quelante se une a los iones metálicos por varios enlaces, éstos tienden a ser más estables que los complejos formados con ligandos monodentados como el agua. Particularmente, el EDTA que se muestra en la Figura 12, es un agente quelante versátil. Puede formar 4 ó 6 enlaces con un ion metálico.

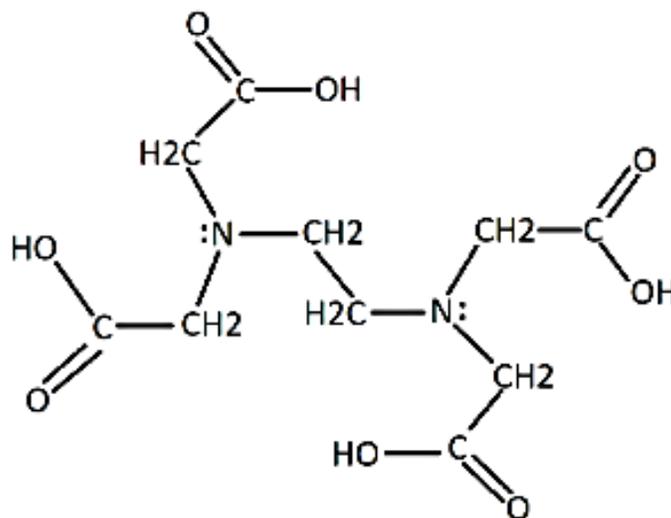


Figura 12 Molécula de EDTA.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se pueden diferenciar tres etapas importantes en el presente proyecto: caracterización (mineralógica y química), pruebas de molienda y pruebas de flotación, como se ilustra en la Figura 13.

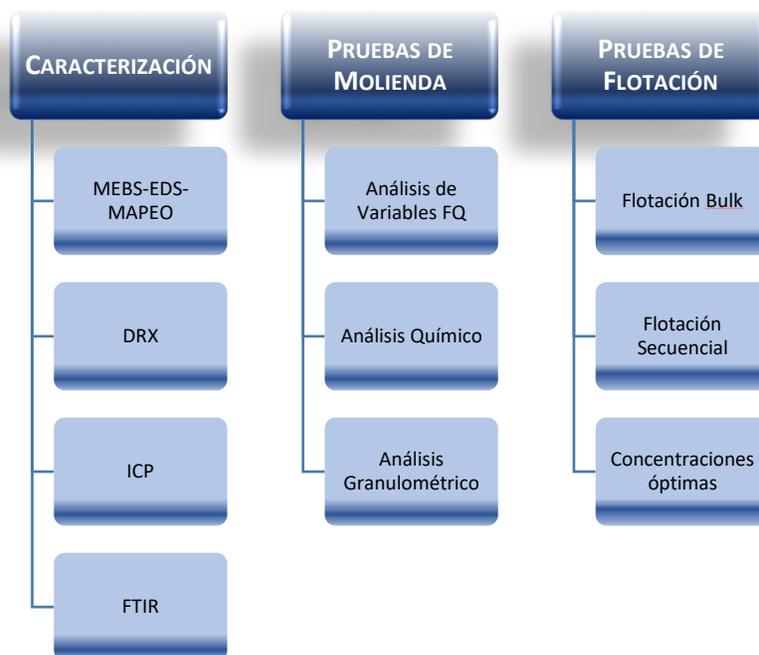


Figura 13 Metodología Experimental del Proyecto.

3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Esta etapa consiste en una caracterización completa del mineral tal cual sale de las minas de la zona del El Carrizal, con el propósito de conocer la mineralogía y estar en condiciones de proponer reactivos adecuados para cada especie y maximizar la recuperación de cada una. Se empleó una muestra de mineral de la zona “El Carrizal”. Este mineral fue secado al aire, homogeneizado, quebrado y pulverizado previamente. Se tomó una muestra de 500 mg y posteriormente se realizó un tamizado en húmedo, para obtener diferentes tamaños de partícula.

Las muestras clasificadas por tamaño de tamiz se secaron y fueron montadas en resina epóxica y posteriormente pulidas para el análisis por MEB.

3.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Se realizaron análisis morfológicos y semi cuantitativos de las muestras preparadas en resina epóxica, las cuales fueron recubiertas con carbón para hacer la superficie mineral conductiva. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución modelo JEOL JSM 6701. El análisis químico de los elementos de la muestra fue determinado mediante análisis de energía dispersiva con siglas en inglés EDS (energy dispersión scanning).

3.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

El análisis de DRX se realizó para conocer la identificación de fases dentro del mineral, utilizando el método de polvos. Se empleó un difractómetro modelo INEL EQUINOX 2000, con una radiación Cu-K α 1 de 1.540598 Å. Se realizó para la muestra general (TODO1), para la malla de la serie Tyler 400, así como para partículas seleccionadas a mano, de acuerdo con su color: metálico, negro y blanco.

3.1.3 PLASMA POR INDUCCIÓN ACOPLADA.

Se realizó por triplicado y para diferentes tamaños de partícula, mediante el siguiente proceso [110]: se pesó 1 g de mineral y se digestó con agua regia (3HCl-1HNO₃, v/v), se calentó hasta secar y entonces se añadió otra pequeña cantidad de agua regia. Se filtró la solución para obtener los residuos insolubles. La solución filtrada se trasladó a matraces volumétricos de 100 ml y se diluyó con agua desionizada. Para el análisis de las muestras obtenidas tras la digestión ácida del mineral, se utilizó un espectrómetro de plasma por inducción acoplada ICP (inductively plasma coupled) modelo Perkin Elmer 8300.

3.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se empleó con el fin de conocer los principales grupos funcionales presentes en el residuo insoluble que quedó tras la digestión ácida del mineral; para ello se utilizó un espectrómetro de infrarrojo Perkin Elmer System 2000, con transformada de Fourier.

3.2 PRUEBAS DE MOLIENDA.

Una vez caracterizado el mineral de estudio, la siguiente etapa consistió en una serie de pruebas de molienda, para estimar la magnitud de las variables fisicoquímicas: potencial de hidrógeno (pH), potencial óxido reducción (ORP), conductividad eléctrica (κ) y oxígeno disuelto (OD), antes y después de este proceso y poder medir así el cambio en la química de la pulpa además de determinar las condiciones óptimas para la posterior flotación del mineral. Las pruebas de molienda se realizaron de la siguiente manera:

- Se utilizaron para cada prueba 1000 ml de agua desionizada, a la cual se le midieron sus variables fisicoquímicas.
- Posteriormente, dicha agua fue acondicionada a diferentes valores de pH (7, 9, 10, 11 y 12). Para aumentar el valor de pH se empleó hidróxido de sodio (NaOH) por su alta solubilidad; para disminuir el valor se añadió ácido sulfúrico (H_2SO_4). Una vez alcanzado el pH requerido, se volvieron a medir las variables.
- En un molino de bolas de acero, se agregaron 500 g de mineral del rebaje “El Carrizal”, previamente homogeneizado, con los 1000 ml de agua desionizada y ajustada al pH deseado.
- Para cada valor de pH, se realizaron moliendas individuales con mineral fresco, a 5, 10, 15 y 20 minutos. Se midieron las variables de la pulpa.

- Al producto de cada una de las pruebas de molienda, se tamizó en húmedo con las mallas de la serie Tyler 60, 100, 120, 140, 170, 200, 270, 325 y 400. El agua empleada en el proceso fue filtrada al vacío para recuperar los finos (-400). Con esta información se realizó la distribución granulométrica para cada prueba.
- Una muestra de la solución de la pulpa se analizó mediante ICP para conocer la oxidación de las especies más representativas en el mineral.

3.3 PRUEBAS DE FLOTACIÓN.

3.3.1 FLOTACIÓN BULK

La tercera etapa consiste en la realización de pruebas de flotación bulk con diversos reactivos a diferentes concentraciones con el fin de conocer la concentración óptima de agentes químicos que maximicen la recuperación del mineral, así como el estado de las variables fisicoquímicas durante el proceso.

En esta etapa se evaluaron tres experimentos para analizar el efecto de dos colectores: xantato amílico de potasio (XAP) y el colector XL 2062 así como de dos depresores: Cianuro de sodio (NaCN) y Sulfato de Zinc ($ZnSO_4$). Las pruebas se establecieron como se aprecia en la Tabla 2:

Todas las pruebas de flotación se realizaron de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se obtuvieron muestras de 500 gr de mineral de pulpa, producto del proceso de molienda de la empresa Carrizal Mining.
- El mineral se añadió junto con 1 L de agua desionizada en una celda de flotación Denver, la cual mantuvo una agitación constante de 1000 rpm. Se midieron las variables fisicoquímicas: potencial de Hidrógeno (pH), potencial óxido reducción ORP (mV), conductividad eléctrica κ ($\mu s/cm$) y oxígeno disuelto OD (mg/L).

Tabla 2 Pruebas de flotación Bulk, con diversos reactivos y concentraciones.

Experimento		Concentración de reactivos (mg/L)				
		XAP	Espumante	NaCN	ZnSO4	XL 20-62
1	a	15	60			
	b	30				
	c	60				
	d	90				
	e	120				
2	a	90	60	12.5	25	
	b			25	50	
	c			50	100	
	d			100	100	
	e			100	50	
3	a	90	60	50	100	15
	b					30
	c					60
	d					90
	e					120

- Se agregaron los reactivos correspondientes a cada prueba en el siguiente orden: Xantato y espumante (todos los experimentos), cianuro y sulfato de zinc (experimentos 2 y 3) y colector XL 2062 (experimento 3).
- Se estableció el pH de la pulpa a 9, para lo cual se empleó hidróxido de calcio y se volvieron a medir las variables fisicoquímicas.
- Se dejó un tiempo de acondicionamiento de 10 minutos.
- Pasado el tiempo de acondicionamiento, se inyectó oxígeno a la celda de flotación a una razón de 2.5 L/min.
- Se tomaron muestras del concentrado a los 5, 1, 2, 4 ,6 ,8 y 10 minutos del proceso. Asimismo, se monitorearon las variables fisicoquímicas durante este tiempo.

- Tanto los concentrados como el mineral del relave se filtraron y dejaron secar al aire.
- Para el análisis químico se prepararon muestras por triplicado tanto de los concentrados como los relaves. En el caso de los concentrados, se pesó 0.1 g de mineral y para las colas se pesó 1 g. Las muestras se digestaron con agua regia (3HCl-1HNO₃, v/v) y se filtraron para obtener los insolubles. La solución filtrada se trasladó a matraces volumétricos de 100 ml y se diluyó con agua desionizada.
- Los filtros de los insolubles se dejaron secar al aire y posteriormente se pesaron.
- Finalmente, las muestras obtenidas tras la digestión ácida se analizaron en un espectrómetro modelo Perkin Elmer 8300.

3.3.2 FLOTACIÓN SECUENCIAL.

En esta fase, se realizaron las primeras pruebas de flotación secuencial, partiendo de los resultados obtenidos en los experimentos previos de flotación *bulk*. Se diseñaron distintos experimentos en los cuales se fue variando principalmente el tipo de depresor a utilizar, con el objetivo de encontrar un reactivo sustituto de cianuro, que ofrezca iguales o superiores recuperaciones y no represente un riesgo a la salud y al ambiente.

Para todos los experimentos se utilizó mineral de pulpa proveniente de la zona “El Carrizal”. Dicho mineral fue secado y homogeneizado. La primera parte consistió en la caracterización química y mineralógica de la pulpa.

Posteriormente se realizaron las pruebas de flotación selectiva de acuerdo con el esquema que se observa en la Figura 14:

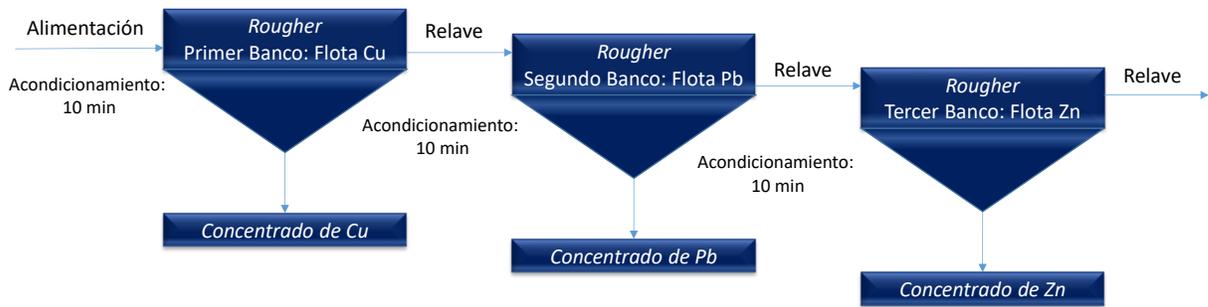


Figura 14 Esquema de flotación secuencial.

Las variaciones que se realizaron en cada prueba se pueden apreciar en la Tabla 3.

Tabla 3 Diseño de experimentos de Flotación Secuencial.

E1	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
8		ZnSO ₄	XAP	9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP	CuSO ₄
		NaCN	XL 20-62		NaCN				
E2	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
7		ZnSO ₄	XAP	9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP	CuSO ₄
		NaCN	XL 20-62		NaCN				
E3	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
6.5		ZnSO ₄	XAP	9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP	CuSO ₄
		Na ₂ S ₂ O ₅	XL 20-62		NaCN				
E4	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
7		ZnSO ₄	XAP	9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP	CuSO ₄
		Na ₂ S ₂ O ₅	XL 20-62		Na ₂ S ₂ O ₅				
E5	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
7		ZnSO ₄	XAP	9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP	CuSO ₄
		Na ₂ S ₂ O ₃	XL 20-62		Na ₂ S ₂ O ₃				
E6	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
	7		ZnSO ₄	XAP	9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP
		Na ₂ S ₂ O ₅	XL 20-62		Na ₂ S ₂ O ₅	EDTA			
		EDTA							

E7	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
	7	ZnSO ₄	XAP		9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP
	Na ₂ S ₂ O ₃	XL 20-62			Na ₂ S ₂ O ₃	EDTA			
		EDTA							

E8	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
	6	ZnSO ₄	XL 20-62		9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP
	Na ₂ S ₂ O ₅				Na ₂ S ₂ O ₃				

E9	CIRCUITO Cu			CIRCUITO Pb			CIRCUITO Zn		
	pH	Depresor	Colector	pH	Depresor	Colector	pH	Colector	Modificador
	6	ZnSO ₄	XL 20-62		9	ZnSO ₄	XAP	11	XAP
	Na ₂ S ₂ O ₅	EDTA			Na ₂ S ₂ O ₃				

Las concentraciones de los reactivos permanecieron fijas para todos los experimentos: ZnSO₄ (25 ppm); NaCN (12.5 ppm); XAP (15 ppm); XL-2062 (60 ppm); Na₂S₂O₅ (5000 ppm); Na₂S₂O₃ (5000 ppm); EDTA (1.2g); CuSO₄ (1800 ppm); Espumante IQ-602 (60 ppm).

Cada uno de los experimentos se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- Se obtuvieron muestras de 250 g de mineral de pulpa, producto del proceso de molienda de la empresa Carrizal Mining.
- El mineral se añadió junto con 1 L de agua destilada en una celda de flotación Denver, la cual mantuvo una agitación constante de 1000 rpm. Se midieron las variables fisicoquímicas: potencial de Hidrógeno (pH), potencial óxido reducción ORP (mV), conductividad eléctrica κ ($\mu\text{s}/\text{cm}$) y oxígeno disuelto OD (mg/L).
- Se agregaron los reactivos correspondientes a cada prueba en el siguiente orden: depresores, colectores/modificadores y espumante.

- Se estableció el pH de la pulpa según el experimento, para aumentarlo se empleó hidróxido de sodio (NaOH) y para disminuirlo se usó ácido sulfúrico (H_2SO_4) y se volvieron a medir las variables fisicoquímicas.
- Se dejó un tiempo de acondicionamiento de 10 minutos para cada circuito.
- Pasado el tiempo de acondicionamiento, se inyectó oxígeno a la celda de flotación.
- Se tomaron muestras del concentrado a los .5, 1, 2, 4 ,6 y 8 minutos del proceso. Asimismo, se monitorearon las variables fisicoquímicas durante este tiempo.
- Tanto los concentrados como el mineral del relave se filtraron, pesaron y dejaron secar al aire.
- El relave del circuito de cobre consistió en la alimentación para el circuito de plomo; asimismo el relave de éste fue la alimentación para el circuito de zinc.
- En el caso de los concentrados, se pesó .1 g de mineral y para las colas se pesó 1 g. Las muestras se atacaron con agua regia ($3\text{HCl}-1\text{HNO}_3$, v/v) y se filtraron para obtener los insolubles. La solución filtrada se trasladó a matraces volumétricos de 100 ml y se diluyó con agua desionizada.

3.3.3 PRUEBAS DE CONCENTRACIÓN

En esta etapa se examina el efecto de los cambios de concentración de: MBS y EDTA; para cada uno se realizaron varias pruebas *rougher* de flotación secuencial, partiendo de la combinación de reactivos óptima, resultado de las pruebas previas. Para todos los experimentos se utilizó mineral de pulpa proveniente de la zona “El Carrizal”. Dicho mineral fue secado y homogeneizado. La primera parte consistió en la caracterización química de la pulpa. El diseño de experimento que se planteó para estas pruebas de concentración se observa en la Tabla 4.

Tabla 4 Diseño de experimentos para las pruebas de concentración.

EFECTO METABISULFITO MBS					EFECTO EDTA						
Circuito cobre					Circuito cobre						
<i>Ex p</i>	<i>pH</i>	<i>Depresores</i>	<i>Activadores</i>	<i>Colectores</i>	<i>Exp</i>	<i>pH</i>	<i>Depresores</i>	<i>Activadores</i>	<i>Colectores</i>		
1-5	6.5	ZnSO ₄ (60 ppm)	EDTA (4x10 ⁻³ M)	XL 20-62 (60 ppm)	6-10	6.5	ZnSO ₄ (60 ppm)	EDTA (2x10 ⁻³ M; 3x10 ⁻³ M; 5x10 ⁻³ M; 6x10 ⁻³ M)	XL 20-62 (60 ppm)		
		Na ₂ S ₂ O ₅ (7000, 6000, 4000, 3000)					Na ₂ S ₂ O ₅ (5000)				
	Circuito plomo					Circuito plomo					
	9	ZnSO ₄ (60 ppm)	EDTA (4x10 ⁻³ M)	XAP (15 ppm)		9	ZnSO ₄ (60 ppm)	EDTA (2x10 ⁻³ M; 3x10 ⁻³ M; 5x10 ⁻³ M; 6x10 ⁻³ M)	XAP (15 ppm)		
		Na ₂ S ₂ O ₅ (7000, 6000, 4000, 3000)					Na ₂ S ₂ O ₃ (5000 ppm)				
	Circuito Zinc					Circuito Zinc					
10.5		CuSO ₄ (1800 ppm)	XAP (15 ppm)	10.5		CuSO ₄ (1800 ppm)	XAP (15 ppm)				

El procedimiento experimental es el mismo empleado en los experimentos previos de flotación secuencial.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Las micrografías obtenidas por SEM para los diferentes tamaños de partícula se muestran en la Figura 15. Como se puede apreciar, la morfología es angulada e irregular y no varía con el tamaño de partícula analizada. Asimismo, se observa que no existen agrupamientos cristalinos; en general se tiene un buen grado de liberación de las partículas.

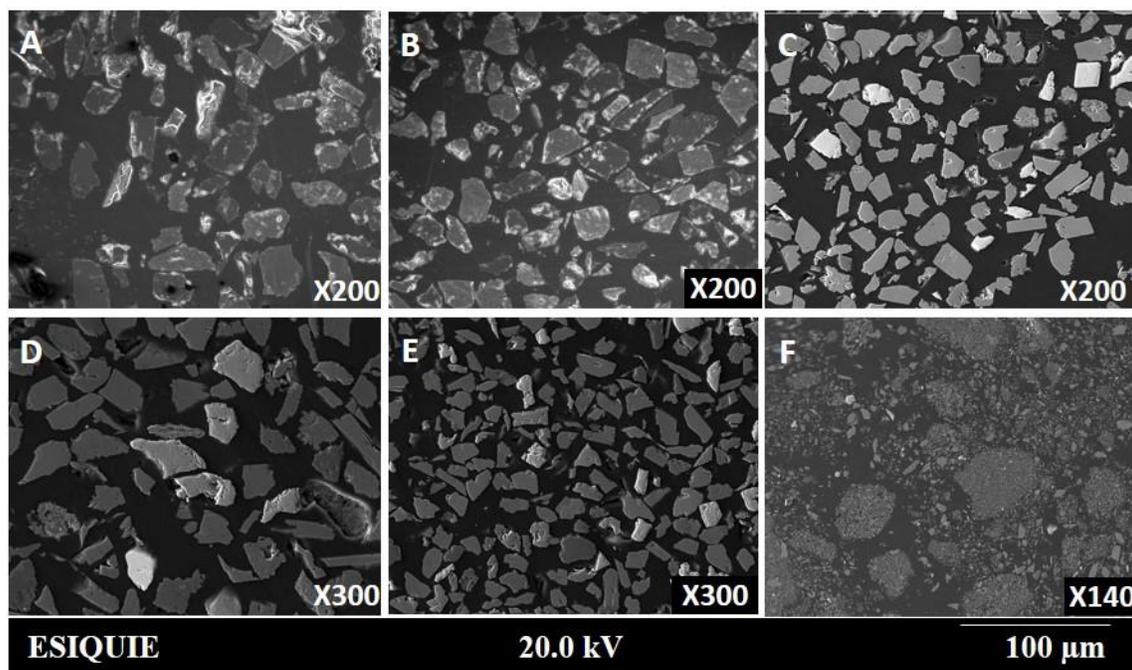


Figura 15 Micrografías MEB para diferentes tamaños de partícula. A= malla 74 μm , B=malla 53 μm , C=malla 45 μm , D= Malla 38 μm , E=Malla 25 μm y F=Malla < 25 μm .

Por su parte, el microanálisis por EDS indicó que los elementos presentes son Ca, Si, Fe, K, S, Al, Zn, Mg y Mn. La figura 16 muestra los resultados para el análisis puntual de partículas correspondientes a tamaño de malla 38 μm . Los elementos más abundantes son Si y Ca, lo cual sugiere la presencia de calcita y wollastonita.

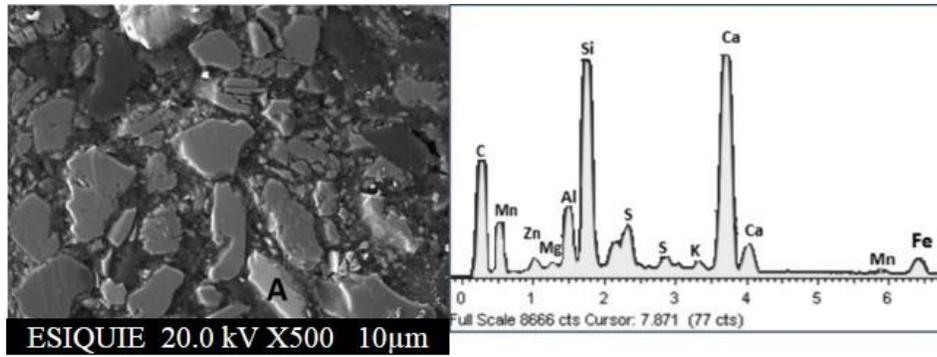


Figura 16 Resultados de EDS para el análisis puntual de partículas tamaño de malla 38 μm .

La figura 17, muestra el mapeo para el mismo conjunto de partículas de tamaño de malla 38 μm . Se aprecia que el Ca se encuentra disperso a lo largo de todas las partículas, por lo cual se plantea que la matriz del mineral sea calcita. Se alcanzan a observar una asociación entre S y Fe, evidenciando la presencia de pirita y una asociación entre S y Zn manifestando la ocurrencia de esfalerita.

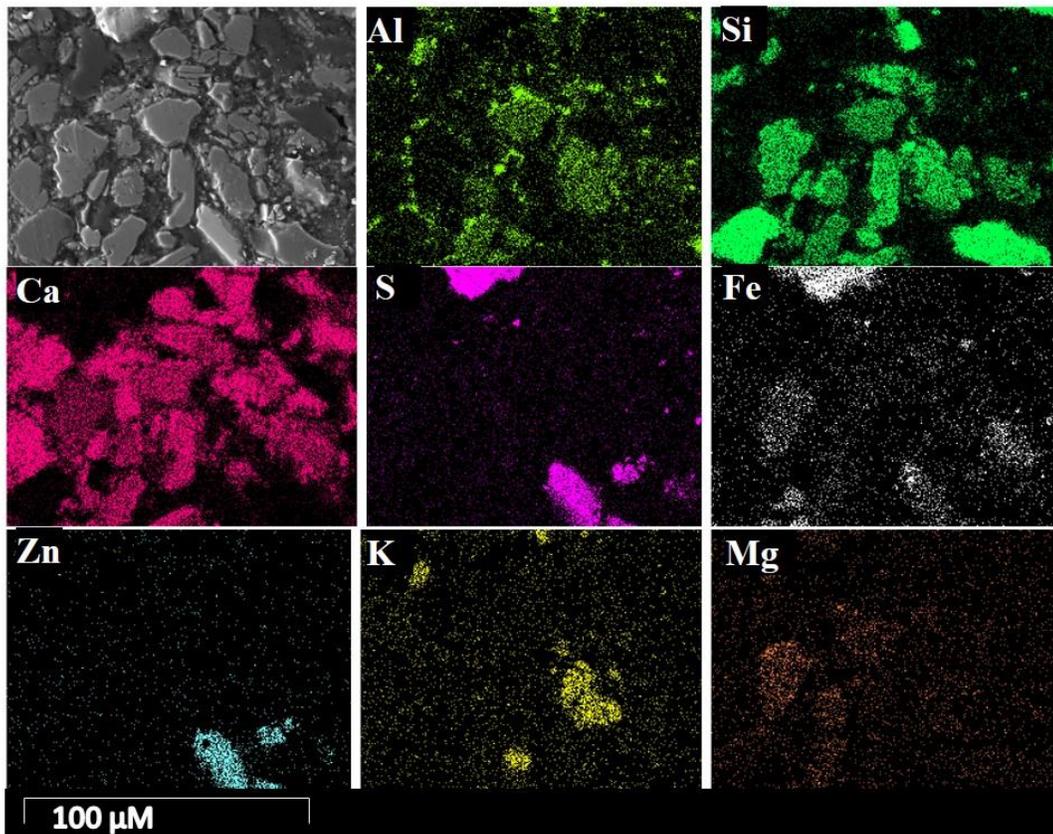


Figura 17 Mapeo del análisis puntual para partículas tamaño de malla 38 μm .

4.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 18 se observa el patrón de difracción de rayos X de la muestra de TODO1.

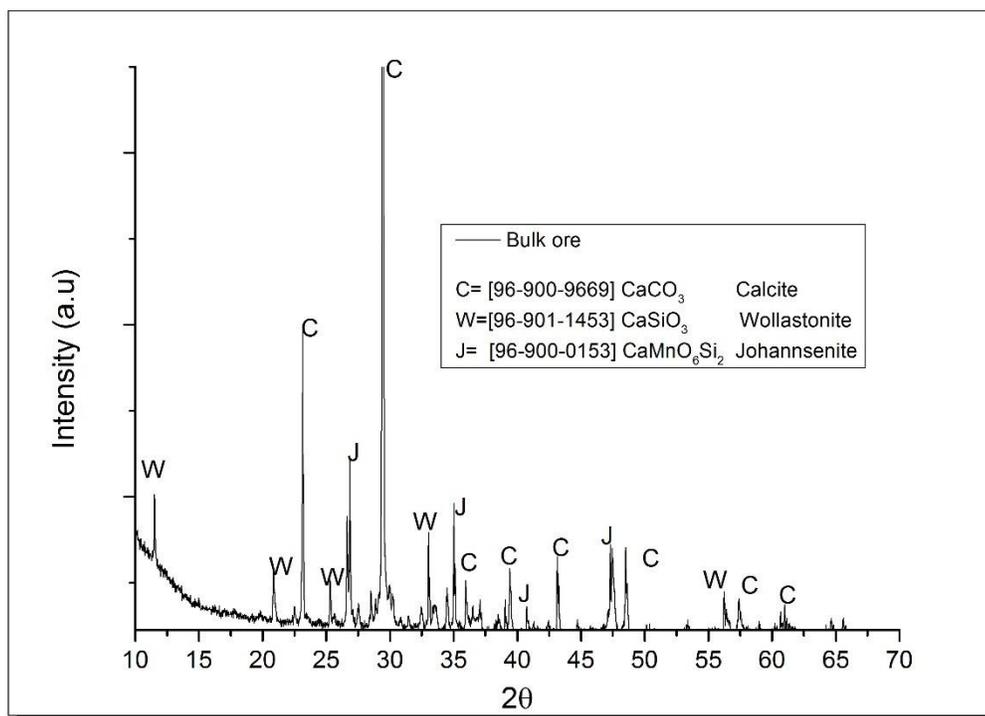


Figura 18 Patrón de rayos X de la muestra TODO1.

Los picos más significativos corresponden a Calcita, que es la matriz del mineral. Otras especies presentes en gran cantidad son wollastonita y johannesita. Asimismo, la figura 19 muestra el difractograma para las partículas de color metálico, en este caso, la especie mayoritaria es la Pirita, seguida de la merwinita y el cuarzo. En el caso de esta muestra metálica, no hay presencia de calcita ni wollastonita.

El análisis de rayos X se realizó también para el tamaño de partícula de 38 μm y para los colores de partículas blanco y negro. En todos los casos se obtuvo calcita como la matriz del mineral y la presencia abundante de wollastonita; en el caso de las partículas de tamaño 38 μm , se halló además la especie sinnerita (As₄Cu₆S₉) y para las partículas blancas se encontró la especie

orthoclase (KAlSi_3O_8). Como se puede observar los difractogramas realizados únicamente encontraron el mineral de ganga, pero no pudieron mostrar los sulfuros metálicos, salvo la pirita.

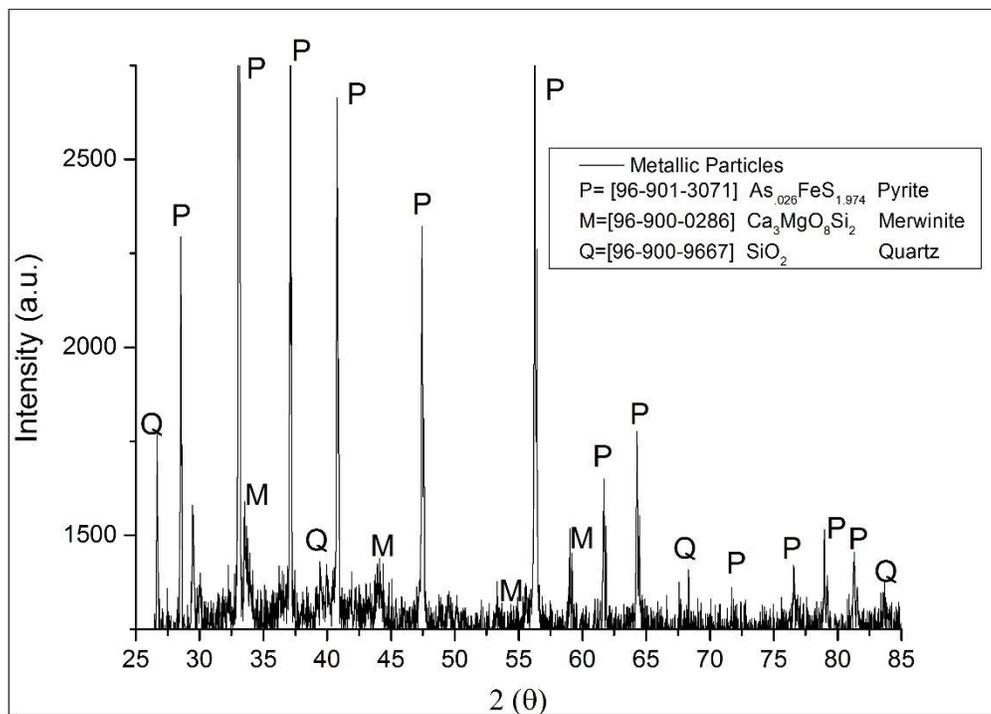


Figura 19 Patrón de rayos X de la muestra metálica.

4.1.3 PLASMA POR INDUCCIÓN ACOPLADA (ICP).

Los resultados se muestran en la tabla 5. Como se observa, el S en promedio, es por mucho el más abundante, seguido del Zn, Mg, As, Mn y Pb. El resto de los elementos se encuentra en porcentaje minoritario: Cu, Sb, W y Ag. Los elementos Mo y Ni también se analizaron, pero no se encontraron. El alto contenido de azufre sugiere la presencia de una gran variedad de sulfuros metálicos como calcopirita, esfalerita, galena.

Tabla 5 Resultados de análisis químico por tamaño de partícula.

Tamaño partícula (micras)	% Elemento									
	Cu	Zn	Pb	Sb	Mg	Mn	W	S	Ag gr/ton	As
Bulk	0.03	0.36	0.06	0.01	0.21	0.09	0.01	12.18	0.09	0.08
<25	0.03	0.22	0.06	0.01	0.20	0.12	0.00	3.23	0.07	0.04
25	0.02	0.33	0.05	0.01	0.22	0.07	0.01	11.93	0.05	0.08
37	0.04	0.64	0.05	0.01	0.10	0.07	0.01	13.18	0.07	0.09
44	0.05	0.81	0.05	0.01	0.13	0.06	0.01	13.73	0.07	0.10
53	0.03	0.64	0.05	0.01	0.09	0.06	0.01	17.20	0.07	0.11
74	0.04	0.36	0.06	0.01	0.09	0.06	0.01	17.87	0.11	0.12
88	0.03	0.48	0.05	0.01	0.09	0.06	0.00	15.96	0.07	0.10
149	0.03	0.34	0.09	0.01	0.12	0.07	0.00	12.29	0.07	0.09
173	0.05	0.37	0.06	0.01	0.10	0.06	0.00	15.55	0.11	0.11
Porcentaje promedio	0.03	0.46	0.06	0.01	0.13	0.07	0.01	13.31	0.08	0.09

En color, se muestra el tamaño de partícula que presenta mejor liberación del elemento. Se puede apreciar que las concentraciones se comportan muy homogéneas a lo largo de los diferentes tamaños de partícula, por lo que no es posible establecer que exista un tamaño óptimo.

4.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Este análisis se realizó para el material insoluble que resultó tras la digestión ácida del mineral. En promedio, los insolubles representan un porcentaje mayor al 50% de la muestra. La figura 20, muestra los espectros infrarrojos para los tamaños de partícula 37 μm y 88 μm .

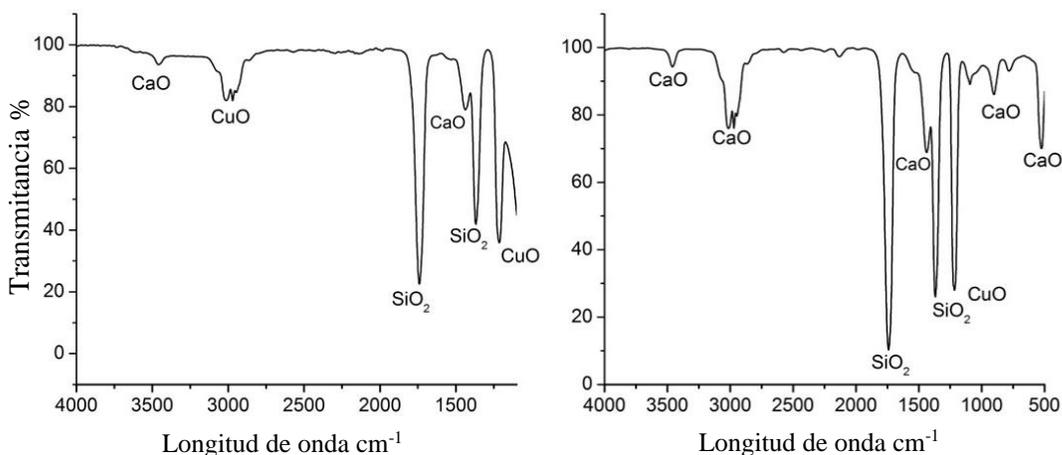


Figura 20 Espectro infrarrojo del residuo insoluble para tamaño de partícula a) 37 μm y b) 88 μm .

Este análisis demostró para todos los tamaños de partícula, que el compuesto más abundante de los insolubles es CaO, seguido por el SiO₂ y en menor proporción por el CuO, así como se aprecia en la figura 20. Estos resultados son congruentes, debido a que se conoce que la matriz del mineral es calcita y que se tiene también un alto contenido de wollastonita.

4.2 PRUEBAS DE MOLIENDA

4.2.1 VARIABLES FÍSICOQUÍMICAS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las variables fisicoquímicas potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción mV (ORP), oxígeno disuelto mg/L (OD) y conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$ (κ), para los diferentes pH y tiempos de molienda.

La Figura 21 (a) muestra los resultados obtenidos para el potencial de iones de hidrógeno (pH). Como se puede apreciar, esta variable por lo general disminuye (para los pH iniciales de 9,10,11 y 12) durante los primeros minutos de molienda y conforme avanza el tiempo vuelve a incrementar, aunque ligeramente.

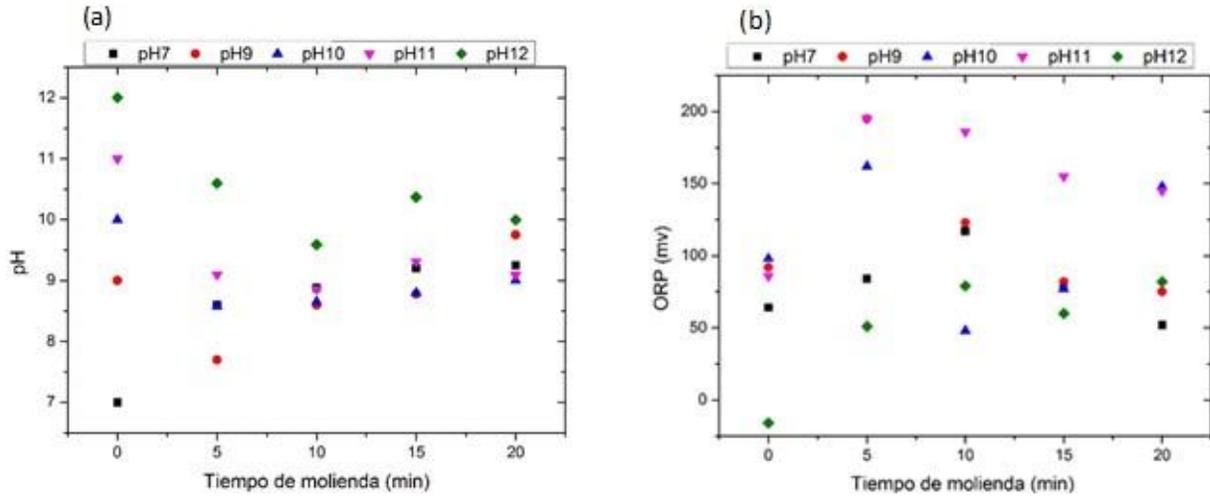


Figura 21 Resultados de las variables pH (a) y ORP (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

El descenso del pH por efecto de la molienda se debe en parte a que los iones OH^- de la solución son adsorbidos por la superficie del mineral; asimismo disminuye por la acidez producida al generarse el ion sulfato por efecto de la oxidación del azufre de los sulfuros.

Con respecto a la variable ORP, en la Figura 21 (b) se observa que en todos los casos el valor aumenta durante los primeros minutos de molienda. En el caso del pH 11 se observa una tendencia decreciente después de los primeros 5 minutos. En los pH 7 y 9 el ORP aumenta durante los primeros 10 minutos y después desciende. Para los pH 10 y 12 no se tiene una tendencia. No obstante, en términos generales se percibe que se mantiene un ambiente oxidante.

La disminución del potencial de pulpa conforme avanza el tiempo de molienda, está de acuerdo con lo reportado en la literatura [111] [112] [113] y se debe a las reacciones electroquímicas que consumen el oxígeno disuelto y cambian el potencial hacia uno más reductor.

La Figura 22 (a) muestra los resultados obtenidos para la concentración de oxígeno disuelto. Como se puede observar, esta variable muestra una clara tendencia descendiente hasta el minuto 15, aumentando ligeramente hacia el final del tiempo de molienda.

Este comportamiento se presenta debido a la oxidación del mineral y los medios de molienda, reduciéndose el contenido de oxígeno de la pulpa.

En el caso de la conductividad eléctrica κ , se puede apreciar en la Figura 22 (b) que existe un gran incremento de esta variable desde los primeros 5 minutos de molienda, para todos los pH de inicio. No obstante, conforme avanza el tiempo de molienda, esta variable disminuye con respecto a los primeros minutos.

El aumento de la conductividad eléctrica se explica por la liberación de iones metálicos, de ganga y azufre a la solución, debido a la oxidación del mineral y la posterior disminución de esta variable se debe a la formación de hidróxidos que se adsorben en la superficie del mineral.

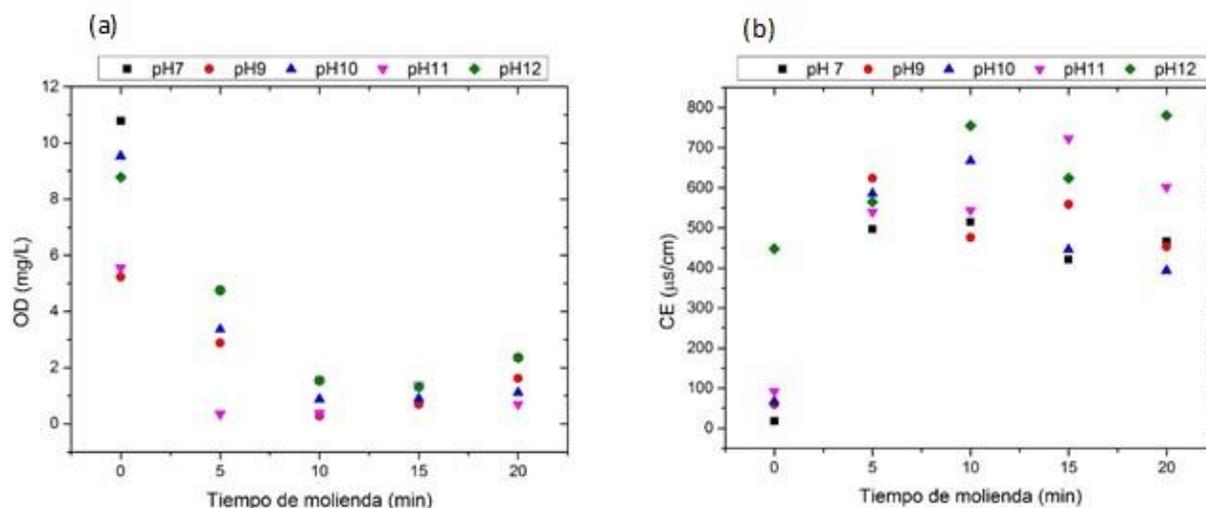


Figura 22 Resultados de las variables OD (a) y conductividad eléctrica (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

4.2.2 ANÁLISIS QUÍMICO DE LA SOLUCIÓN DE LA PULPA

Se realizó para las soluciones obtenidas en las pruebas de molienda. Se analizaron los elementos: azufre, plata, cobre, arsénico, calcio, plomo, zinc, magnesio, manganeso, oro, antimonio y estaño. Los elementos que se encontraron presentes en la solución son únicamente el azufre, calcio y magnesio.

El comportamiento de estos elementos se manifiesta de manera uniforme a través de los diferentes valores de pH, por lo que en la Figura 23 se presenta para ejemplificar, los resultados del análisis químico para el pH 10.

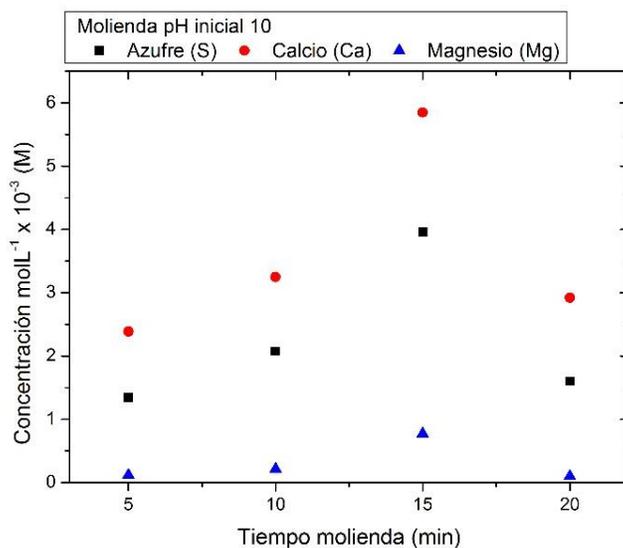


Figura 23 Análisis químico de la solución de la pulpa para pH inicial de 10.

Los tres elementos muestran una tendencia a incrementar a lo largo de los primeros 15 minutos de molienda y posteriormente disminuye su concentración, en parte por la coprecipitación junto con los hidróxidos de metales base.

4.2.3 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA

En virtud de que todos los pH iniciales presentan un comportamiento muy similar, la Tabla 6 y la Figura 24 muestran la distribución acumulada descendente para el pH 11 y los diferentes tiempos de molienda.

Tabla 6 Distribución granulométrica correspondiente al pH inicial de 11.

malla Serie Tyler	μ	20' pH11			15' pH11			10' pH11			5' pH11		
		peso (g)	%	% acum desc	peso (g)	%	% acum desc	peso (g)	%	% acum desc	peso (g)	%	% acum desc
60	246	32.59	7%	7%	35.62	7%	7%	54.26	11%	11%	102.82	21%	21%
100	147	4.19	1%	7%	12.98	3%	10%	31.67	6%	17%	48.86	10%	30%
120	125	7.03	1%	9%	10.32	2%	12%	21.15	4%	21%	54.41	11%	41%
140	106	11.07	2%	11%	23.15	5%	16%	35.76	7%	29%	35.9	7%	48%
170	88	18.4	4%	15%	23.92	5%	21%	27.21	5%	34%	10.46	2%	50%
200	74	26.94	5%	20%	34.55	7%	28%	34.33	7%	41%	20.01	4%	54%
270	53	103.5	21%	41%	71.76	14%	42%	62.15	12%	53%	38.01	8%	62%
325	43	16.93	3%	44%	27.07	5%	48%	20.57	4%	57%	53.79	11%	73%
400	33	26.2	5%	49%	39.41	8%	56%	27.64	6%	63%	33.77	7%	80%
<400	<33	246.47	49%	99%	221	44%	100%	185.26	37%	100%	101.97	20%	100%

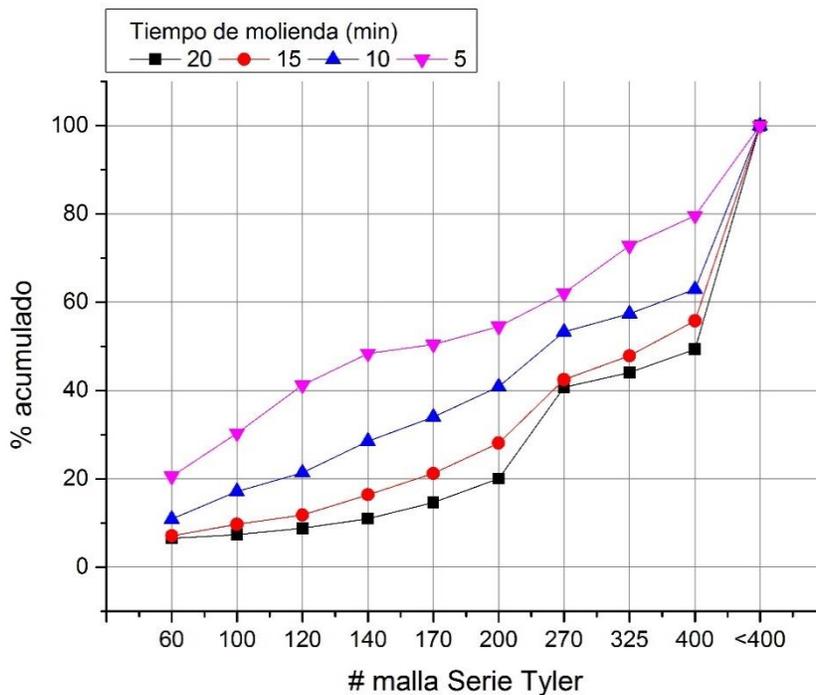


Figura 24 Distribución granulométrica acumulada para diferentes tiempos de molienda. pH inicial 11.

Se aprecia que los tiempos de molienda menores tienden a presentar partículas más gruesas. Sin embargo, en todos los casos, la mayor cantidad de mineral se ubica por debajo de las 33 micras, es decir inferior a la malla 400.

4.2.4 DIAGRAMAS DE POURBAIX (Eh - pH)

Se realizaron los diagramas Eh - pH para las especies y concentraciones, que mediante el análisis químico se determinó que están presentes en la solución. Las Figuras 25-27 muestran los diagramas para las especies liberadas: calcio, azufre y magnesio.

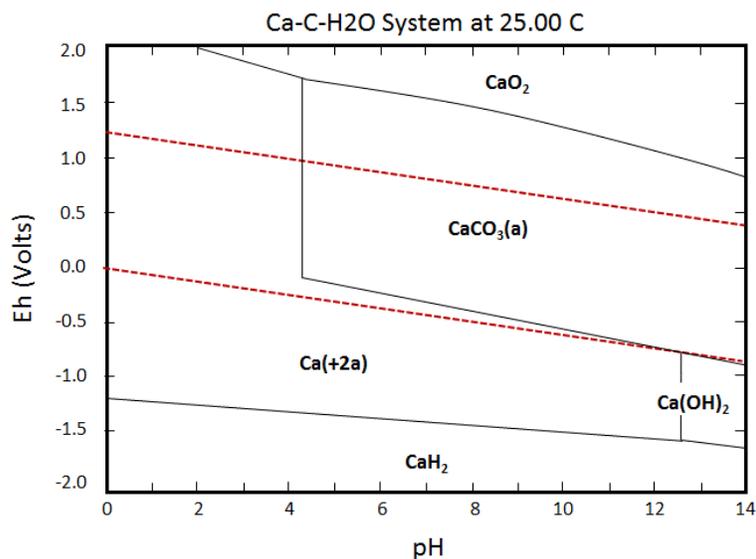


Figura 25 Diagrama Eh - pH para el sistema Ca - C - H_2O .

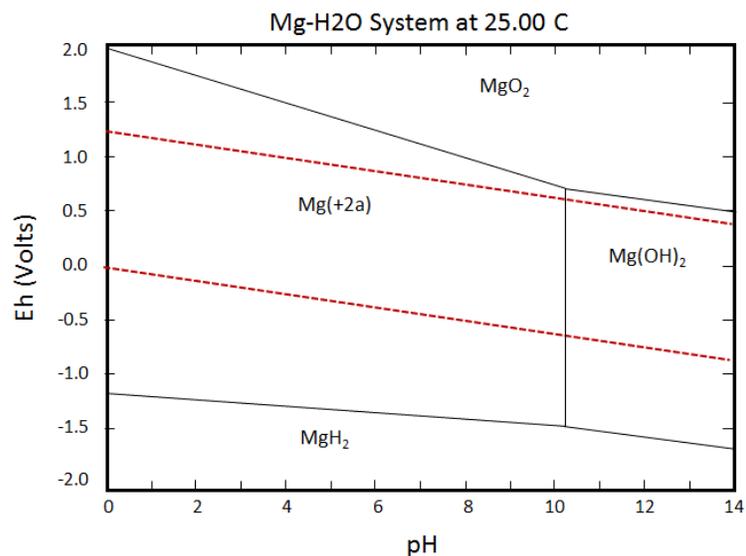


Figura 26 Diagrama Eh - pH para el sistema Mg - H_2O .

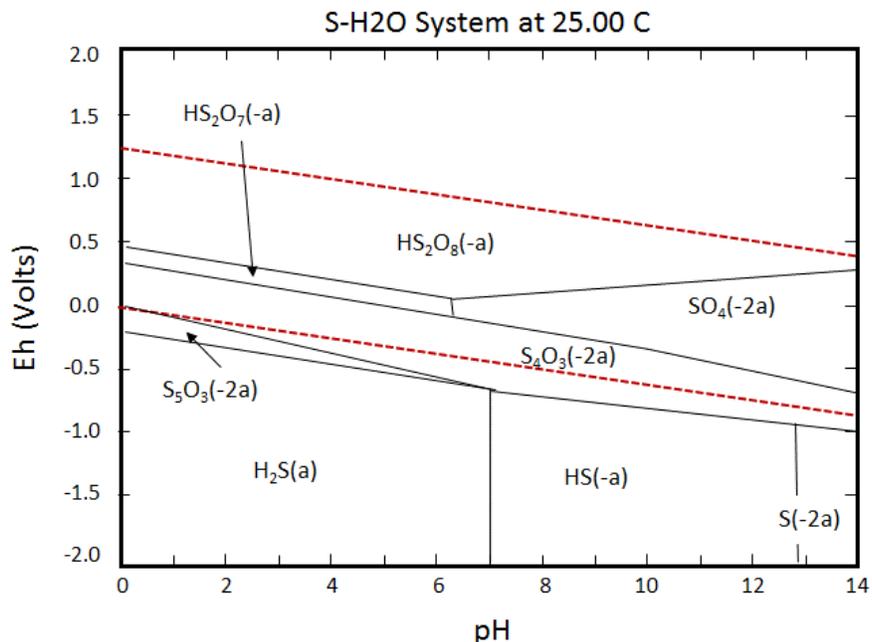


Figura 27 Diagrama Eh-pH para el sistema S-H₂O.

La información termodinámica representada en forma de diagramas de Pourbaix para las especies acuosas analizadas vía química indican, para el calcio, dentro del rango de pH y ORP estudiados durante la molienda, que la especie más estable es el CaCO₃.

Para el magnesio y el azufre, las especies más estables en las condiciones estudiadas son ión magnesio Mg⁺ e hidróxido de magnesio Mg(OH)₂, así como ión sulfato SO₄(-2) respectivamente.

4.3 PRUEBAS DE FLOTACIÓN.

4.3.1 FLOTACIÓN BULK

Como se describió en el desarrollo experimental, se diseñaron 3 series de experimentos para determinar la concentración óptima de los reactivos básicos.

Variables fisicoquímicas. Como se puede apreciar en la Figura 28 inciso a, en general el valor de pH aumenta a partir de los primeros 30 segundos de flotación y posteriormente muestra una ligera tendencia a descender. La concentración correspondiente a 60 ppm de Xantato es la que reporta valores más altos de pH, asimismo se observa que las concentraciones de 15 y 90 ppm muestran los valores más estables para esta variable. En el inciso b, en todos los casos se puede ver una tendencia a incrementar el valor de la variable ORP, hacia un potencial más oxidante. Nuevamente las concentraciones de 15 y 90 ppm muestran los valores más estables.

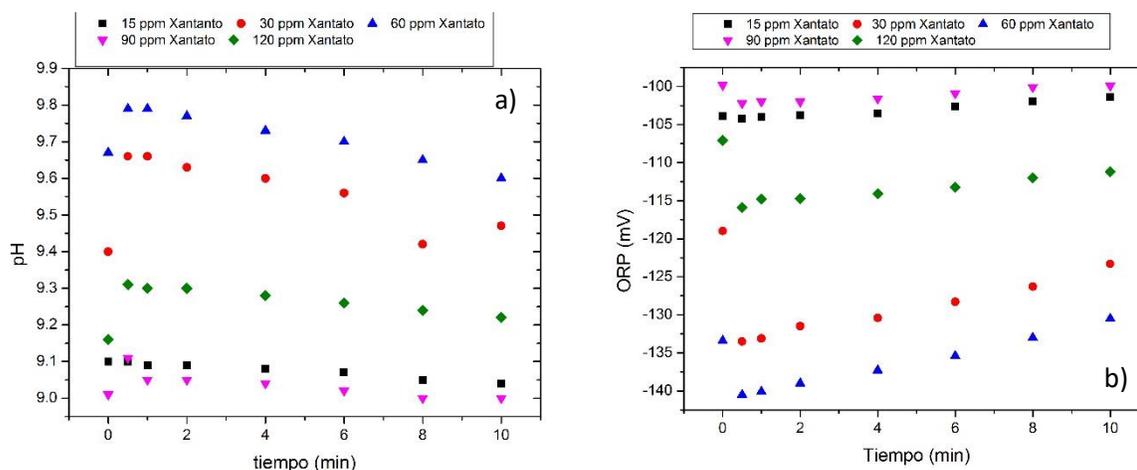


Figura 28 Resultados de Variables Fisicoquímicas para el Experimento. 1 a) pH b) ORP.

En la Figura 29 inciso a, muestra los resultados de la variable oxígeno disuelto, en este caso no es posible distinguir una tendencia para ninguna de las concentraciones, no obstante, se aprecia que la variable se mantiene en un rango de 9.9 a 10.6. Con respecto a la conductividad eléctrica (inciso d) se observa en general una disposición decreciente.

El comportamiento de las variables fisicoquímicas es muy semejante para los tres experimentos, por lo cual sólo se presentan los resultados del primero. El detalle de las variables fisicoquímicas observadas en los restantes experimentos se puede consultar en el Anexo A.

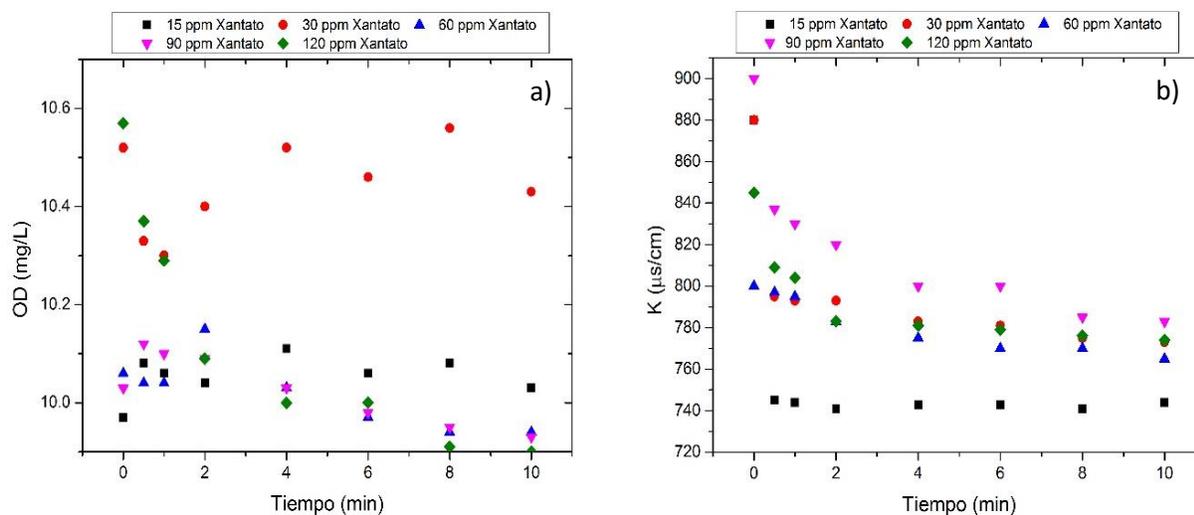


Figura 29 Resultados de variables fisicoquímicas para el experimento. 1 a) OD b) k.

Análisis Químico. Se realizó el ensaye para los elementos, plata, cobre, hierro, arsénico, calcio, plomo, zinc, magnesio, manganeso, oro, antimonio, estaño y azufre. En la Figura 30 se observan los resultados de las recuperaciones para cada uno de los experimentos y de acuerdo con las concentraciones utilizadas. Para el experimento 1, donde la única variable es la concentración de xantato, resulta evidente para todos los elementos mostrados, que la concentración de colector que más recuperación obtiene es la de 15 ppm y la que ofrece resultados menos favorables es la de 90 ppm.

Referente al experimento 2, la concentración de la mixtura correspondiente a 25 ppm Zn: 12.5 ppm NaCN es la que ofrece mejores resultados de recuperación para todos los elementos. A diferencia de los resultados del experimento 1, se puede notar una gran disminución en la concentración acumulada principalmente en el cobre y el hierro, cuyos resultados en este experimento son alrededor del 50% con respecto al experimento 1, donde sólo se emplea xantato.

Para el experimento 3 se puede notar que la concentración de colector XL 2062 que mejores recuperaciones otorga es la de 60 ppm, para todos los elementos. En este experimento se observa un aumento en las concentraciones acumuladas con respecto al experimento 2, en el caso del hierro, esta combinación de reactivos es la que ofrece mejor recuperación.

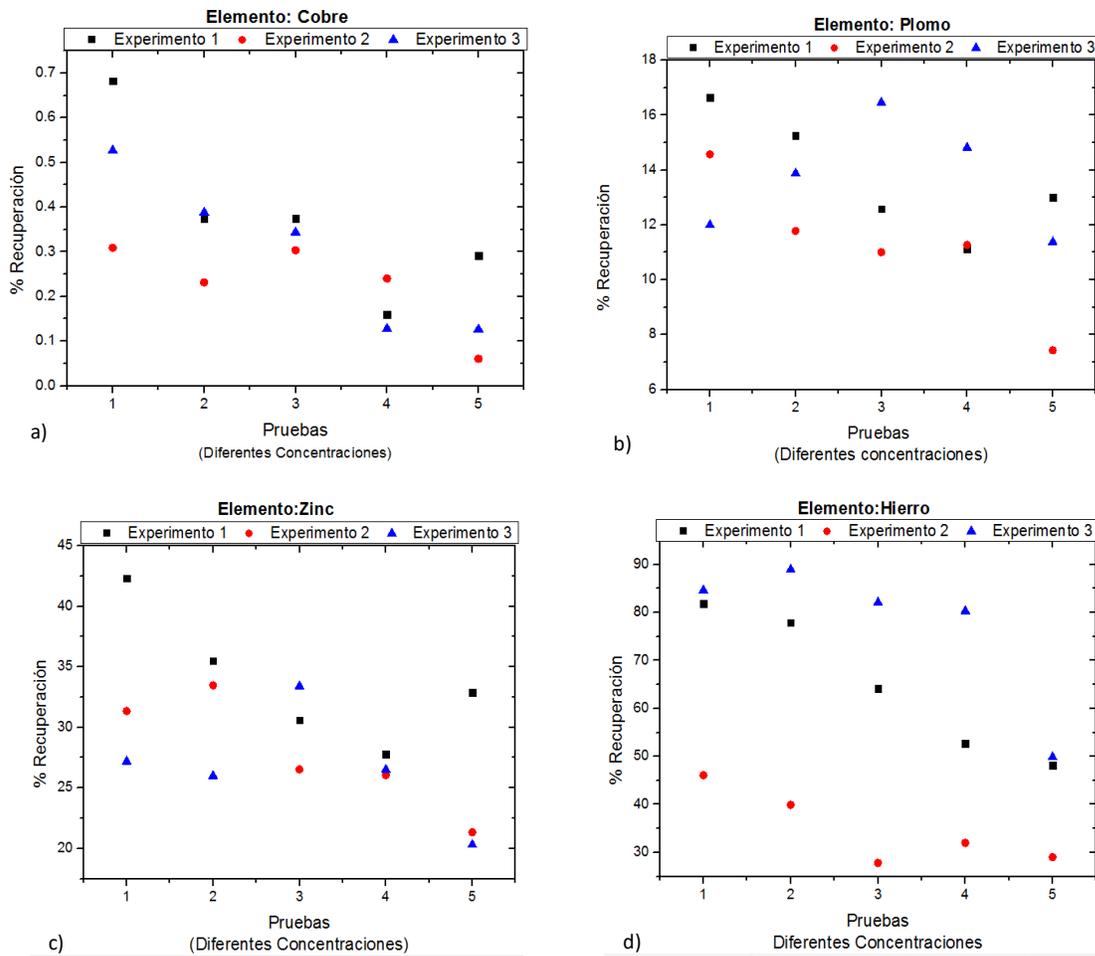


Figura 30 Porcentaje de recuperación de elementos por experimento.

4.3.2 FLOTACIÓN SECUENCIAL

Variables fisicoquímicas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos del monitoreo de las variables Potencial de Hidrógeno (pH), potencial de óxido reducción (ORP), conductividad eléctrica (k) y oxígeno disuelto (OD), durante el proceso de flotación secuencial.

El primer circuito que se analiza es el de la flotación de cobre. Para este caso, se establecieron diferentes combinaciones de depresor principal y diferentes valores de pH, tal como se mostró en la Tabla 3. La Figura 31 presenta el comportamiento de la variable ORP para los diferentes experimentos.

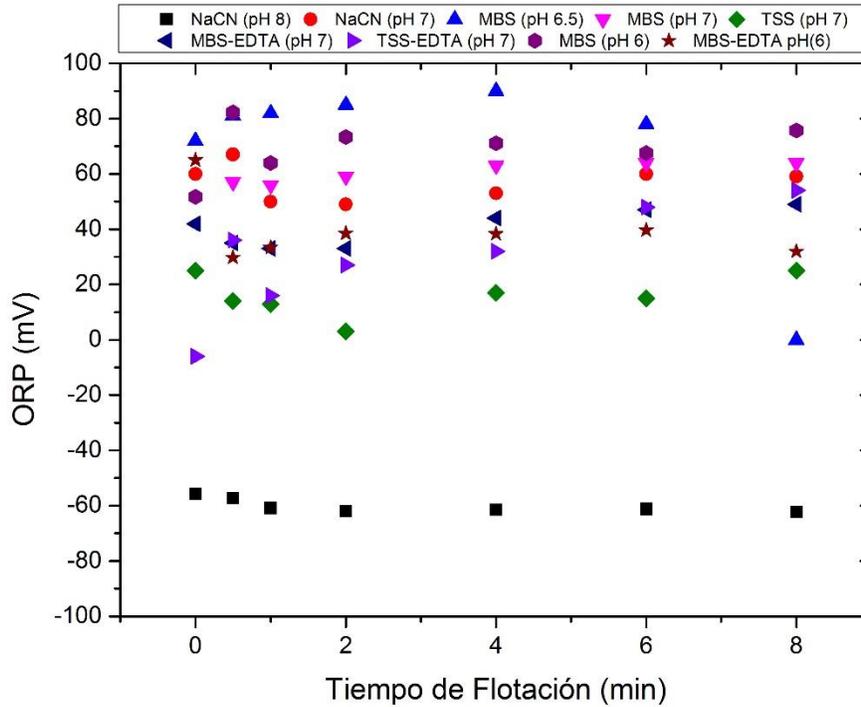


Figura 31 Monitoreo de la variable ORP en el banco de cobre.

Como se aprecia en esta figura, el proceso de flotación en el banco de cobre se lleva a cabo en un ambiente oxidante, a excepción del primer experimento, el cual se realizó con un pH alcalino; mientras que el resto de las pruebas se realizó a pH neutro o ligeramente ácido. Por otro lado, el experimento que presenta mayor potencial es en el cual se emplea metabisulfito de sodio (MBS) como depresor principal, a un pH de 6.5. De los resultados anteriores se puede apreciar cierta relación entre las variables pH y ORP, la cual se observa en la Figura 32.

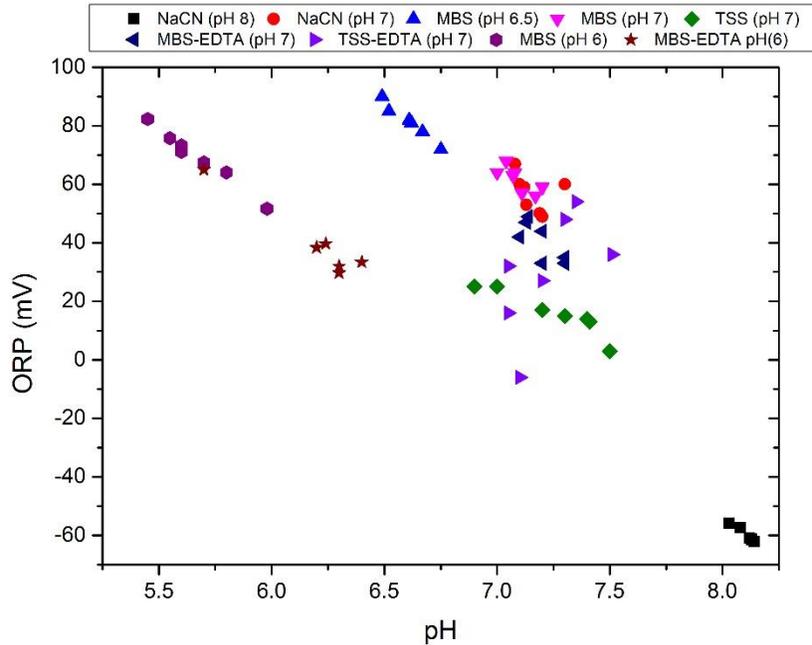


Figura 32 Relación entre pH y ORP en la flotación del banco de cobre.

En esta figura se aprecia que, de manera general, conforme el pH se vuelve más alcalino, el potencial es más reductor y viceversa, entre más ácida es la solución, los potenciales son más oxidantes. También se observa que en el caso del presente experimento no sólo el pH influye en el valor del ORP, sino que evidentemente también depende del tipo de reactivo presente. De los experimentos realizados a pH 7, se observa que no todos obtienen el mismo potencial, ya que el que emplea TSS como depresor tiene los valores inferiores de ORP, mientras que el NaCN y el MBS reportan resultados semejantes en esta variable. También se puede ver que los experimentos que emplean etilen diamina tetra ácido (EDTA), aunque tengan valores bajos de pH, no tienen valores tan oxidantes de ORP.

La conductividad eléctrica (κ), igualmente fue observada a lo largo del proceso de flotación del banco de cobre y sus resultados se presentan en la Figura 33.

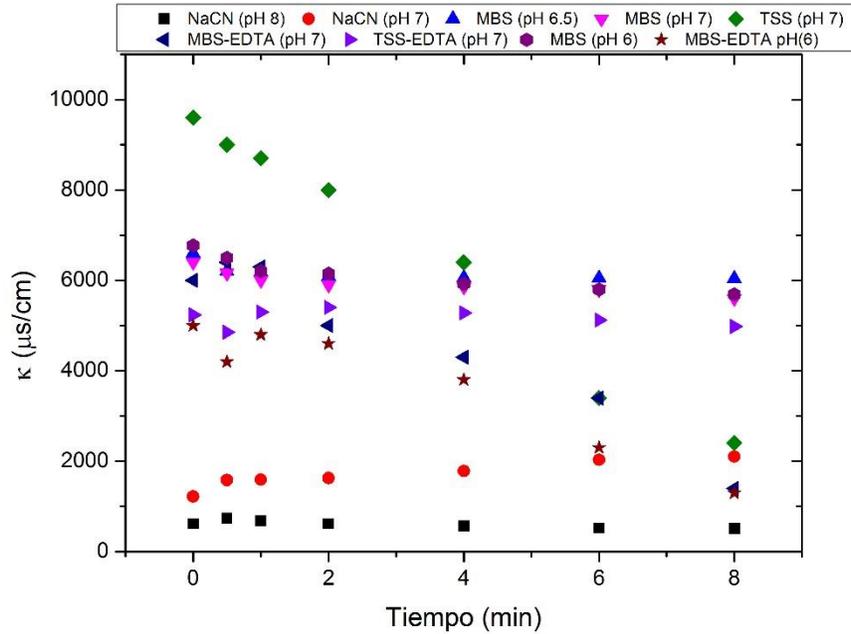


Figura 33 Monitoreo de la variable k en el banco de cobre.

Los valores de menor conductividad eléctrica los reportan los experimentos que emplean NaCN como depresor, lo cual se explica porque la concentración que se requiere de este reactivo es muy baja (12.5 mg/L) en comparación con la concentración de MBS ó TSS que se emplea (5000 mg/L). Se observa igualmente que la conductividad de los experimentos que utilizan EDTA es menor en comparación con la de sus experimentos similares.

Otro resultado interesante que se aprecia es que experimentos que tienen la misma combinación y concentración de reactivos presentan diferentes valores de conductividad, siendo la única diferencia el pH con el que fueron trabajados dichos experimentos, lo que sugiere una relación entre las variables κ y pH.

Las Figuras 34 y 35 presentan la relación entre estas variables, para experimentos con las mismas concentraciones, pero diferentes valores de pH.

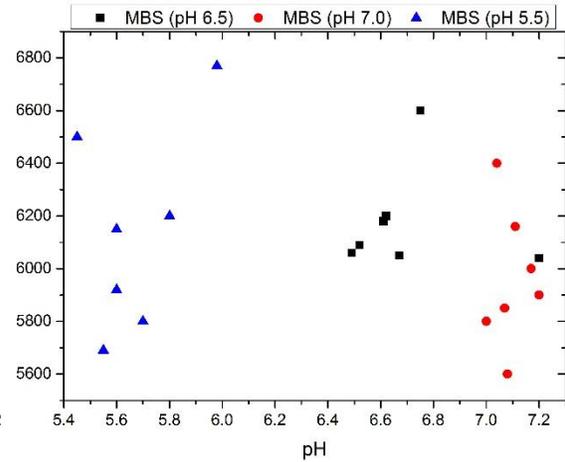
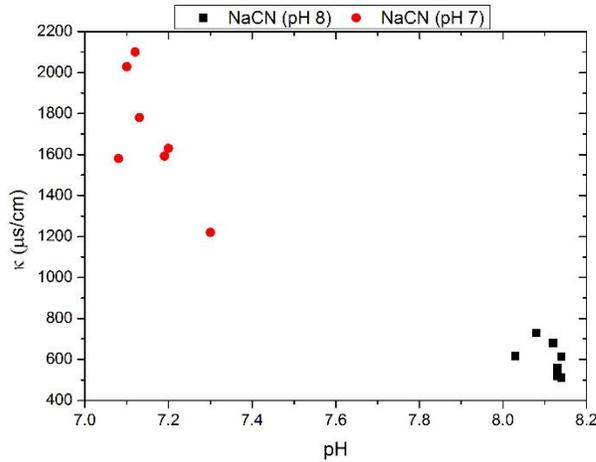


Figura 35 Relación entre pH y κ en los experimentos que emplean NaCN, en la flotación del circuito de cobre.

Figura 34 Relación entre pH y κ en los experimentos que emplean MBS, en la flotación del circuito de cobre.

En ambas Figuras es posible ver que, a menor pH, la conductividad aumenta, lo cual se explica por el tipo de iones predominantes en la solución. En soluciones ácidas existe mayor número de iones H^+ , cuya conductividad molar por concentración es de $350E-4 \text{ Sm}^2/\text{mol}$, mientras que los iones OH^- presentes en las soluciones básicas tienen una conductividad molar por concentración de $198 E-4 \text{ Sm}^2/\text{mol}$, lo cual provoca que a menor pH se incremente la conductividad, aunque la concentración de iones sea similar. En la Figura 36 se presentan los resultados de la variable OD.

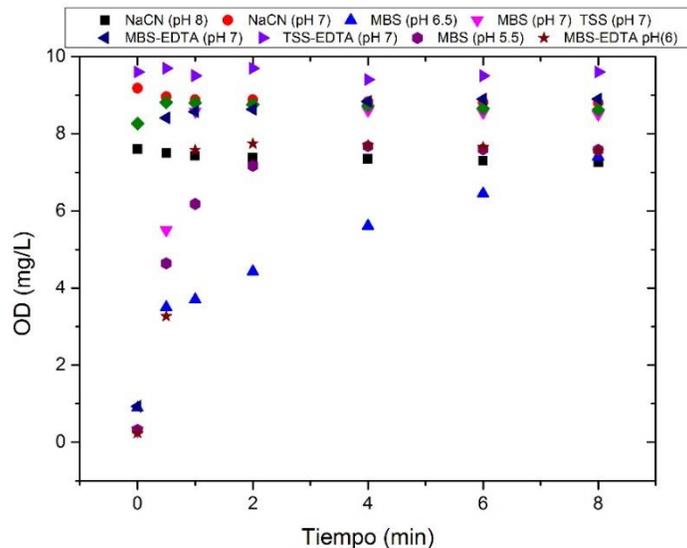


Figura 36 Monitoreo de la variable OD en el banco de cobre.

El oxígeno disuelto tiene un comportamiento bastante estable a lo largo del proceso de flotación, ya que por lo regular no varía y reporta un valor promedio entre 8 y 10 mg/L. Únicamente en el caso de los experimentos que emplean MBS se observa que este reactivo consume gran parte del oxígeno de la solución, el cual se va recuperando gradualmente conforme avanza el proceso de flotación. Asimismo, en la Figura 37 se presentan los resultados de las variables fisicoquímicas para el banco de plomo

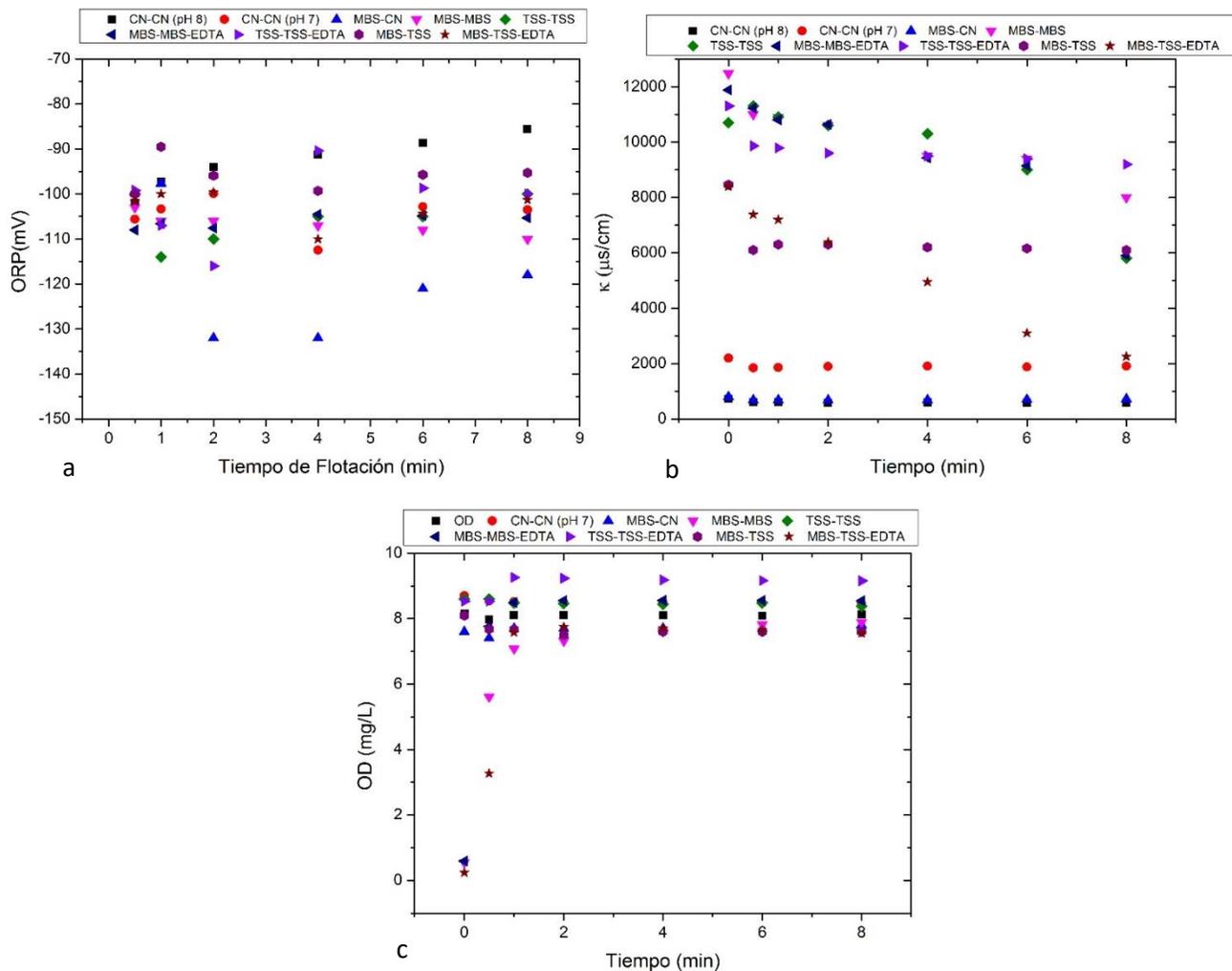


Figura 37 Variables fisicoquímicas banco de plomo.

Cabe señalar que para el circuito de plomo se mantuvo el valor del pH fijo a 9, lo cual resulta en que no existen variaciones tan evidentes en la variable ORP (inciso a) entre los diferentes experimentos. En general esta variable se mantiene en un rango de -115 mV a -85 mV, potencial que resulta ser mucho más reductor que los valores obtenidos en el banco de cobre.

En lo referente a la conductividad eléctrica se muestran diferentes valores dependiendo de cada experimento. Los tres experimentos que emplean NaCN como principal depresor en este banco, son los que evidentemente tienen menor conductividad; el experimento que utilizó MBS tiene la mayor conductividad y los que emplearon TSS tienen valores intermedios de esta variable. En comparación con los resultados de la conductividad eléctrica en el banco de cobre, se tienen resultados más elevados. Finalmente, el oxígeno disuelto muestra un comportamiento muy semejante al observado en el banco de cobre.

La Figura 38 presenta los resultados de las variables fisicoquímicas observadas en el banco de flotación de zinc. El valor del pH se mantuvo fijo en 10. Como se puede apreciar en el inciso a, el potencial en este banco es aún más reductor que en los bancos anteriores, en virtud del pH más alcalino. Esta variable tiene un comportamiento muy estable y un valor promedio de -150 mV para todos los experimentos.

En el inciso b se presenta el valor de la conductividad, el cual muestra diferentes valores que van desde los 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hasta los 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dependiendo de la combinación de reactivos de cada experimento. Es posible notar que los primeros 4 experimentos disminuyeron el valor de esta variable, mientras que los últimos 3 mantienen valores similares a los de los bancos anteriores.

Finalmente, en cuanto al Oxígeno Disuelto, cuyos resultados se presentan en el inciso c, se ve prácticamente un comportamiento homogéneo entre los diferentes experimentos.

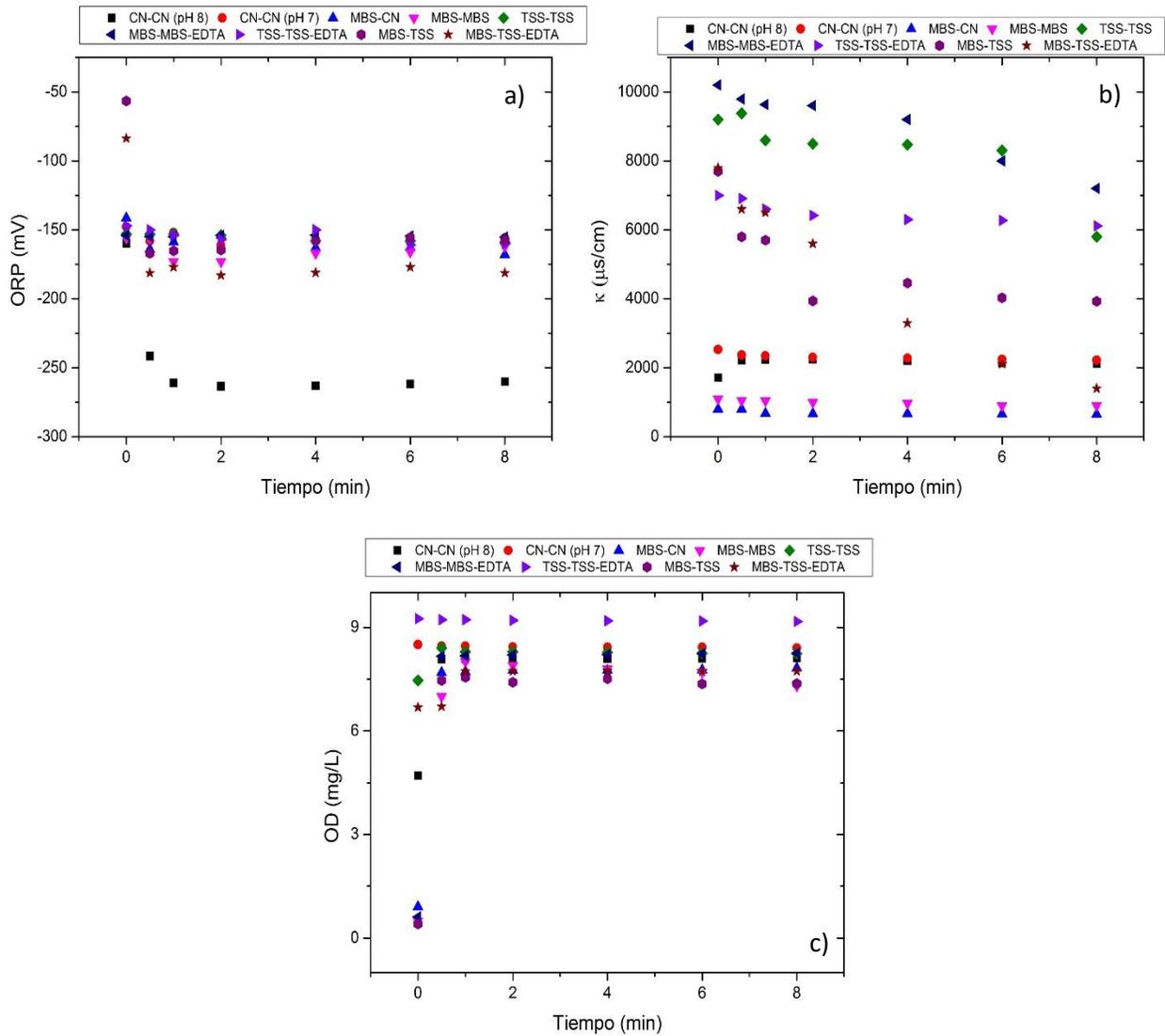


Figura 38 Variables fisicoquímicas banco de zinc.

Resultados metalúrgicos. Se elaboraron los balances metalúrgicos, con base en los resultados del análisis químico de los concentrados de la flotación. Estos balances se pueden consultar en el Anexo B. La figura 39 muestra comparativamente la recuperación de cobre en el primer circuito, para todos los experimentos.

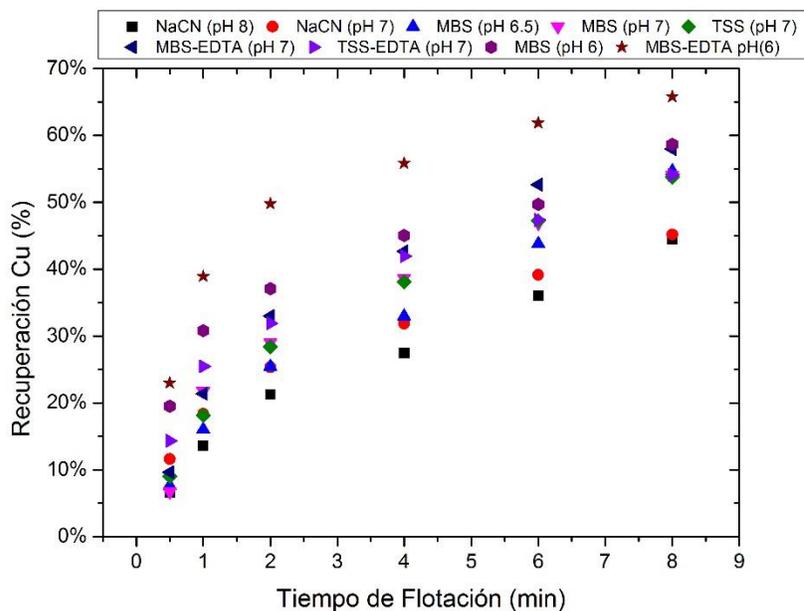


Figura 39 Recuperación de cobre del proceso de flotación.

Como se observa en esta figura, los experimentos que emplean NaCN, son los que tienen una menor recuperación de cobre, ya que este reactivo afecta negativamente la flotación de la calcopirita. Asimismo, se advierte que el resto de los experimentos realizados ya sea con MBS o bien con TSS, alcanzan una recuperación de alrededor del 55%. Únicamente el experimento que emplea MBS-EDTA a un pH de 6.5, se destaca por obtener una recuperación muy superior, lo que sugiere que esta variable fisicoquímica influye directamente en la flotación de cobre.

En la Figura 40 se muestra la relación de las variables pH y recuperación de mineral, en función del depresor a emplear. Como se puede notar en los tres casos ilustrados, a menor pH mayor la recuperación de cobre, por lo que lo ideal es trabajar este circuito en un ambiente ligeramente ácido.

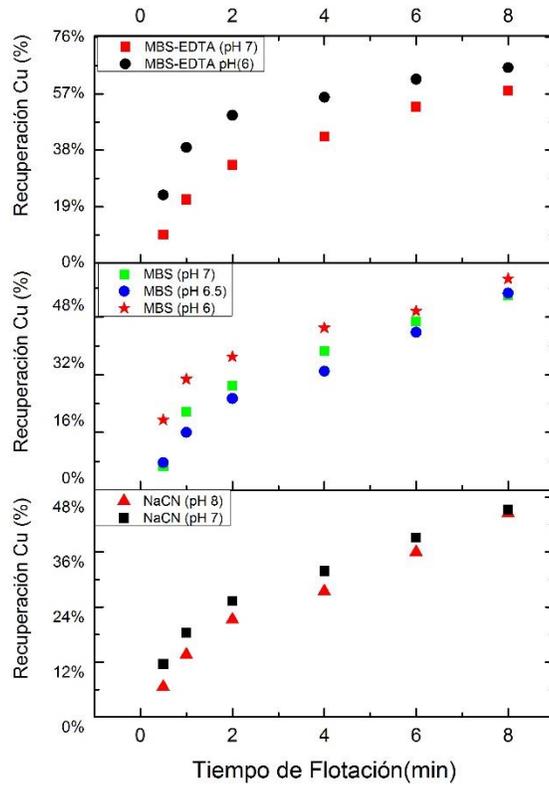


Figura 40 Relación entre pH y recuperación de Cu.

En la Figura 41, se presenta la recuperación de plomo durante el segundo banco de la flotación secuencial.

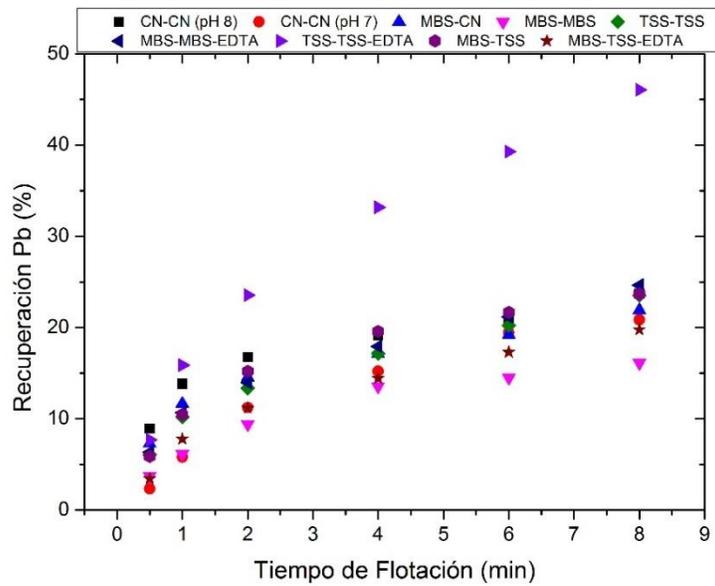


Figura 41 Recuperación de Plomo en el segundo circuito del proceso de flotación.

Las recuperaciones de este mineral son bajas (alrededor del 20%), se observan muy homogéneas para todos los experimentos y al parecer no influye sustancialmente el depresor principal que se emplee en este circuito. Se puede apreciar también, que los experimentos que usan NaCN tienen ligeramente una mejor recuperación de plomo que los que usan MBS, debido a que el cianuro deprime preferentemente a la pirita, pirrotina, esfalerita, marcasita y no así a la galena [114].

Únicamente se distingue el experimento TSS-TSS-EDTA ya que alcanza una recuperación muy superior al del resto (45%). Tampoco es posible observar una relación entre los valores de recuperación y los de la variable ORP. La principal causa de las bajas recuperaciones de plomo es debido a que este mineral flota mayormente durante el circuito de cobre, como se observa en la Figura 42.

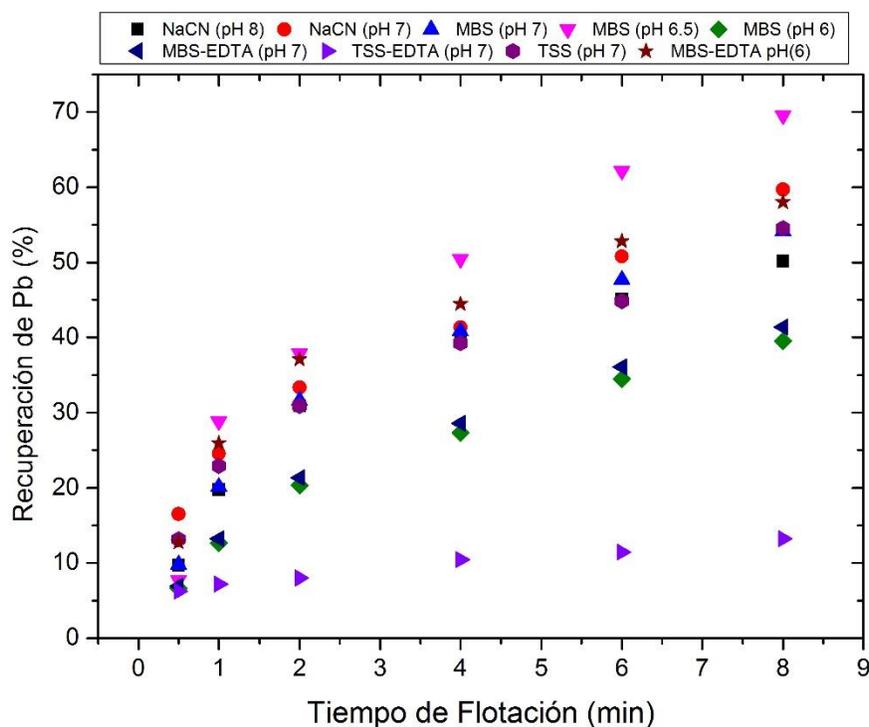


Figura 42 Recuperación de Plomo en el primer circuito del proceso de flotación.

Se puede observar que el TSS es un gran depresor de la galena durante la flotación del circuito de cobre. Asimismo, se aprecia que el agente quelante EDTA, también añade un efecto depresor a la galena; mientras el MBS es el reactivo que recupera más plomo en el circuito de cobre

(67%), al agregarle EDTA se reduce la recuperación al 40%. De manera semejante, el TSS obtiene una recuperación de mineral de plomo de 38% en el circuito de cobre y al agregarle el EDTA, la recuperación decrece al 12%. El EDTA reduce los valores de ORP.

A diferencia de la flotación de cobre, la cual es dependiente del pH, en el caso de la galena, su recuperación depende también del estado de la variable ORP. Por ejemplo, el potencial de pulpa para los experimentos con TSS es significativamente menor que el resto de los experimentos; contrariamente, el MBS tiene los potenciales más oxidantes y las recuperaciones más altas.

A continuación, en la Figura 43 se presenta la recuperación de zinc durante el tercer circuito del proceso de flotación secuencial.

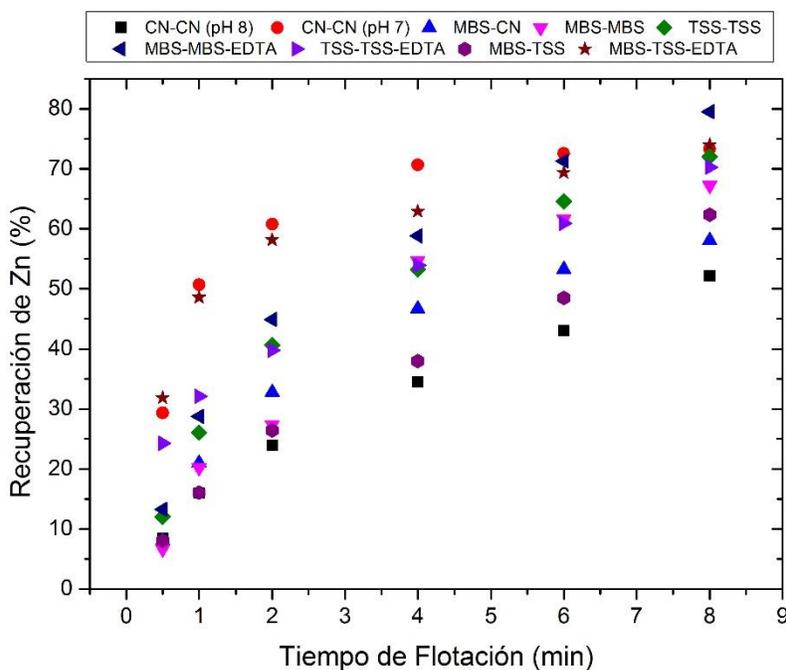


Figura 43 Recuperación de Zinc en el tercer circuito del proceso de flotación.

En este último circuito sólo se reactivó la esfalerita con CuSO_4 y se empleó el colector XAP, no se agregaron más depresores, se trabajó con un pH de 10.5. Tampoco se incorporó el agente EDTA, ya que se ha visto que la esfalerita no mejora su flotabilidad en ambientes con EDTA, independientemente de los valores de pH o de la concentración del reactivo quelante [115].

El circuito de zinc empleó el mismo esquema de reactivos en todas las pruebas, de manera que las diferencias de recuperaciones son efecto de los circuitos anteriores. Se puede notar que la esfalerita una vez que ha sido reactivada, ofrece una buena flotabilidad. Específicamente el experimento MBS-MBS-EDTA es el que tuvo la mejor recuperación.

Uno de los objetivos de la flotación secuencial es la depresión de la pirita durante todo el proceso, de manera que los concentrados tengan la mayor pureza posible. En la Figura 44, se presenta la recuperación de pirita a lo largo de todo el proceso de flotación secuencial.

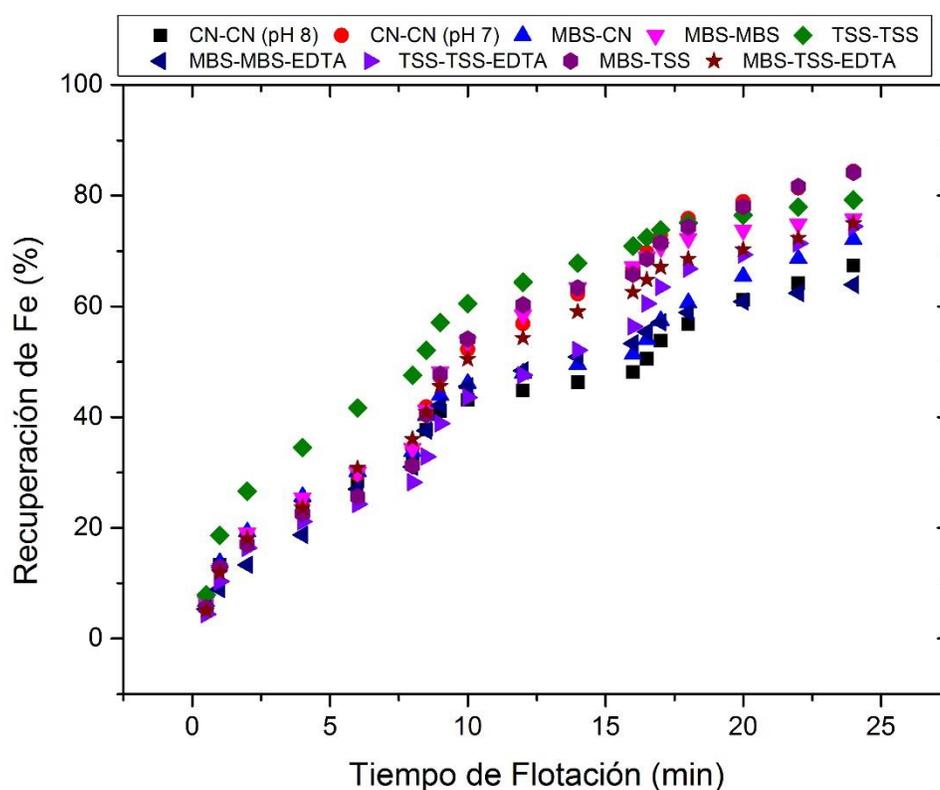


Figura 44 Recuperación de pirita vs tiempo total de flotación.

El experimento que logra deprimir la pirita más eficientemente es el de MBS-MBS-EDTA seguido por el experimento de emplea NACN, los experimentos que más recuperación de pirita tienen son aquellos que emplearon TSS. La acción depresora del EDTA en el caso de la pirita se explica porque este agente retira los iones de cobre de la superficie de la pirita

(desactivándola) para formar complejos Cu-EDTA [116]. En la Figura 45 se muestra el resumen de la recuperación obtenida en cada uno de los circuitos de flotación para todos los experimentos.

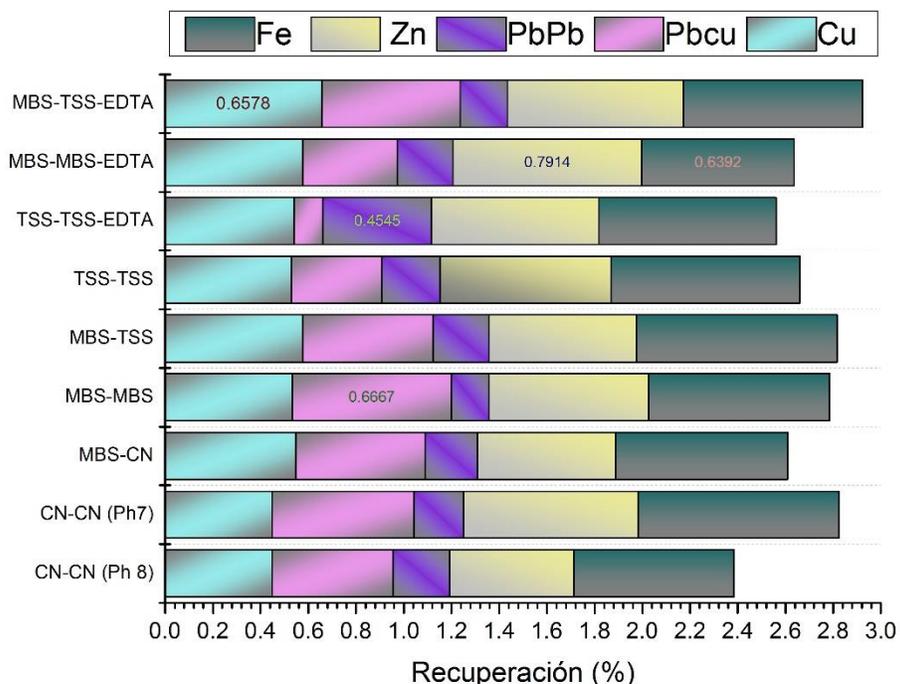


Figura 45 Recuperación de minerales por experimento.

En la Figura se señalan los mayores porcentajes de recuperación para cada mineral. Como se puede apreciar, no existe un experimento único que optimice la recuperación de todos los minerales deseados y al mismo tiempo deprima la pirita, por lo que se vuelve necesario tomar la decisión de qué mineral sacrificar. Por ejemplo, se observó que el TSS es el mejor depresor de galena, sin embargo, deprime igualmente el mineral de cobre y éste no alcanza la recuperación que logra el MBS; pero contradictoriamente, el MBS es el reactivo que menos deprime la galena durante el circuito de cobre.

En términos generales se puede establecer que los experimentos que emplean MBS-EDTA en el primer circuito proporcionan los mejores resultados en cuanto a la recuperación mineral. También se aprecia que el uso del agente quelante EDTA resulta en gran beneficio para la flotación, ya que, según lo observado, incrementa notoriamente la recuperación de cobre, al

mismo tiempo ayuda a deprimir a la galena en el circuito de cobre y colabora con una depresión más eficiente de la pirita.

4.3.3 PRUEBAS DE CONCENTRACIÓN.

Una vez que se encontró un esquema de reactivos óptimo, con base en las recomendaciones de la literatura, resulta conveniente realizar un estudio del efecto de las concentraciones de los reactivos principales para tratar de mejorar aún más, la recuperación mineral. Para este estudio se seleccionó el experimento MBS-TSS-EDTA, debido a que es el que obtiene concentraciones de cobre superiores. El balance metalúrgico de base para comparar es el que se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7 Balance metalúrgico del experimento óptimo MBS-TSS-EDTA.

MBS-TSS-EDTA							
Producto	Peso (g)	Contenido Metálico			Recuperación (%)		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Alimento	250.00	0.90	1.00	2.32	100.00	100.00	100.00
Cu Conc.	21.60	0.59	0.58	0.22	65.78	58.00	9.48
Pb Conc.	26.00	0.13	0.20	0.32	13.89	19.80	13.79
Zn Conc.	40.00	0.15	0.13	1.71	16.67	13.00	73.71
Relave	162.40	0.03	0.09	0.07	3.67	9.20	3.02

Variables fisicoquímicas. Las variables fisicoquímicas fueron monitoreadas a lo largo de todo el proceso de flotación secuencial. A continuación, en la figura 46 se presentan las gráficas de las variables potencial de Hidrógeno (pH), Potencial de Óxido Reducción (ORP), conductividad eléctrica (κ) y oxígeno disuelto (OD), durante el proceso de flotación, para los primeros 5 experimentos, es decir aquellos en donde se analizan las diferentes concentraciones de MBS.

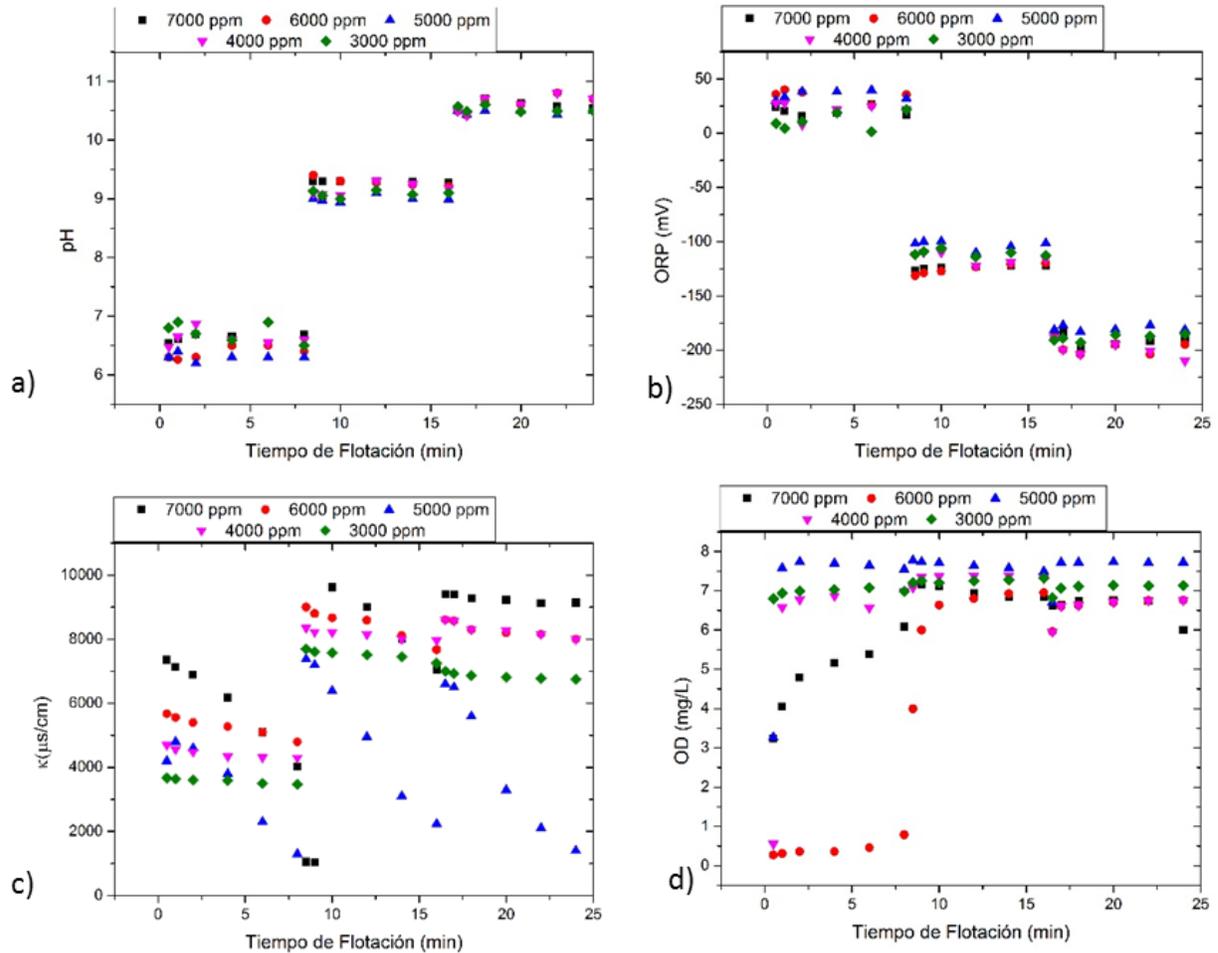


Figura 46 Variables fisicoquímicas para las diferentes concentraciones de MBS.

En a) se aprecia el efecto del potencial de hidrógeno, se puede ver claramente que durante los primeros 8 minutos del proceso de flotación que corresponden al banco de cobre, esta variable tiene valores entre 6 y 7 para todas las concentraciones, similarmente, durante el banco de plomo (minutos 8.5 a 16) el valor de pH está alrededor de 9 y para el banco de zinc (minutos 16.5 a 24) el pH se mantiene aproximadamente en 10.5.

El valor de pH se pretende mantener estable de acuerdo con el banco del mineral que se está flotando. El cobre, flota mejor en pH ligeramente ácido, mientras que el banco de zinc se procura que mantenga un pH más alcalino para deprimir más eficientemente a la pirita. Si no se controla el valor de pH, este tiende a alcanzar el valor del pH natural de la pulpa el cual se encuentra alrededor de 8.

En b) se muestran los cambios en la variable ORP a lo largo de todo el proceso de flotación. De manera parecida al pH, se observan 3 segmentos, que corresponden a los bancos de cada mineral. En el banco de cobre (minutos .5 al 8) el ORP muestra un potencial oxidante que va de 0 a 50 mV; en los minutos 8.5 a 16, que corresponden al banco de plomo, el potencial se vuelve reductor y va desde -130 a -100 mV. Finalmente, en los últimos 8 minutos que corresponden al banco de zinc, se aprecia que el potencial se vuelve aún más reductor desde -200 hasta -180 mV.

Tanto el pH como el ORP se mantienen muy estables dependiendo del banco que se esté flotando. Se aprecia una fuerte relación inversa entre ambas variables, que parece no estar afectada por las diferentes concentraciones del MBS.

En cuanto a la variable de conductividad eléctrica κ que se observa en c), es posible notar que sí se ve afectada por la concentración de MBS. A mayor concentración, mayor conductividad eléctrica, ya que más iones pasan a la solución. La conductividad eléctrica también aumenta conforme el proceso de flotación avanza, debido a que cada vez se agregan más reactivos.

En d), se presenta el comportamiento del oxígeno disuelto a lo largo del proceso de flotación. Se observa que en términos generales este valor es muy constante independientemente del banco que se flota o de la concentración de MBS. Sin embargo, sí resalta que en las dos concentraciones mayores de MBS, durante todo el banco de cobre se trabajó con poco oxígeno disuelto, debido a que el MBS consume gran cantidad de oxígeno en sus reacciones.

En la Figura 47 se presentan los resultados de las variables fisicoquímicas para los experimentos donde se analizan las diferentes concentraciones del agente quelante EDTA. Es posible apreciar que las variables pH y ORP que se presentan en a) y b) respectivamente, muestran comportamiento y valores muy similares a los observados en las gráficas anteriores. Lo cual corrobora que estas dos variables no dependen de los reactivos y/o concentraciones empleadas, sino que el ORP depende principalmente del valor que el pH vaya adquiriendo durante la flotación.

En el caso de la variable conductividad eléctrica, se observa que de manera similar al experimento anterior, entre mayor es la concentración de EDTA empleada, mayor es el valor de esta variable, aunque los cambios se aprecian más discretos. De hecho, en términos generales, a partir del banco de plomo, el valor de esta variable es muy semejante para las diferentes concentraciones. Finalmente, con respecto al oxígeno disuelto se observa que esta variable maneja valores muy semejantes en el caso de los bancos de plomo y zinc, independientemente de la concentración empleada. En el banco de cobre se ve que para algunas concentraciones es más difícil recuperar el valor de la variable.

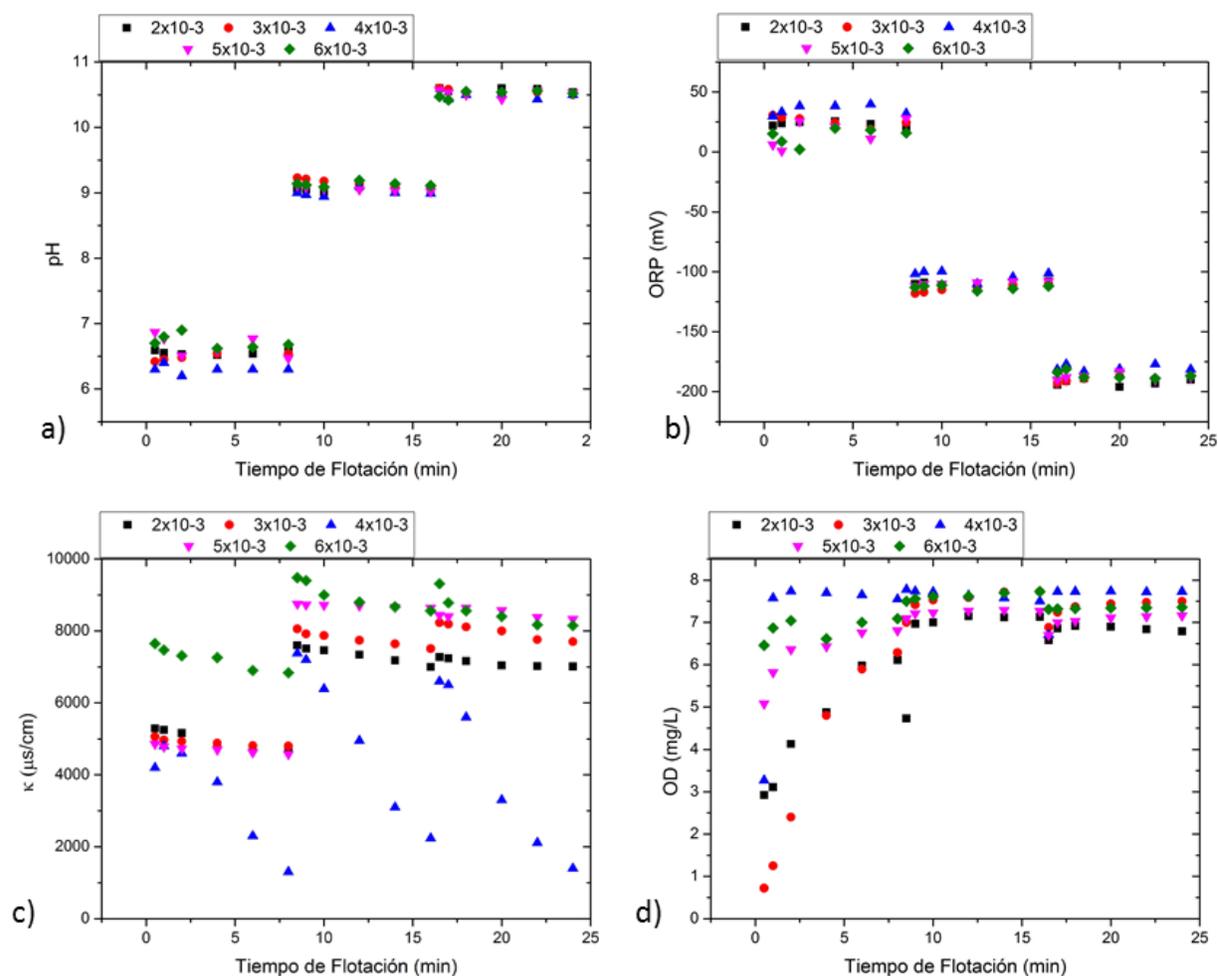


Figura 47 Variables Físicoquímicas para las diferentes concentraciones de EDTA.

Análisis químico, *efecto del MBS*. Los concentrados obtenidos en cada etapa del proceso de flotación se digestaron y caracterizaron químicamente vía ICP. Con base en dichos resultados se lograron obtener los balances metalúrgicos por experimento, los cuales se pueden observar en el anexo C. En la Figura 48 se muestra un resumen de las recuperaciones de cobre, plomo, zinc y hierro para cada una de las concentraciones estudiadas.

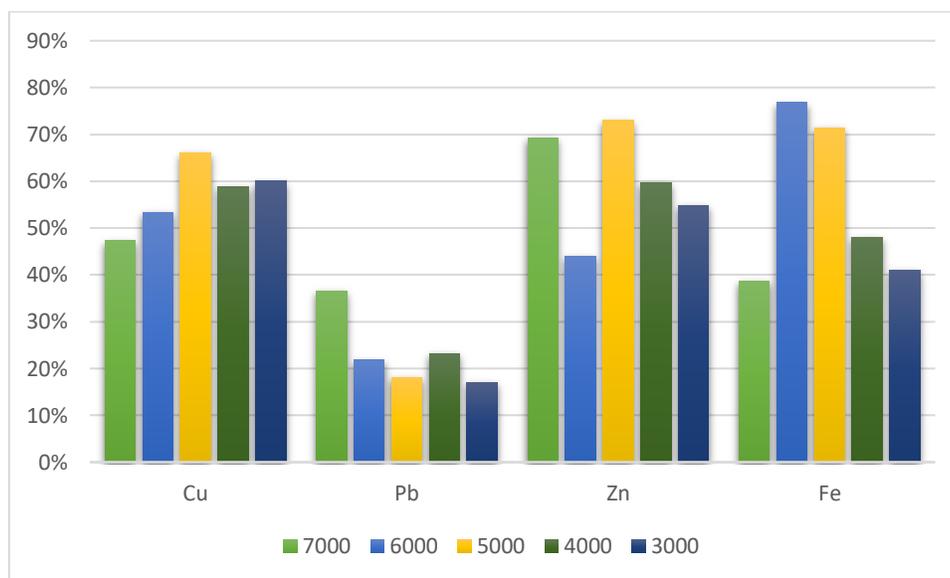


Figura 48 Recuperaciones minerales para diferentes concentraciones de MBS.

La Figura 49 muestra la recuperación a lo largo del proceso de flotación. Como se puede observar a partir de la Fig. 49, en el circuito de cobre, la concentración que logra mejor desempeño es la de 5000 ppm de MBS, que es la concentración propuesta en la literatura [117]. Las concentraciones mayores (6000 y 7000 ppm) son las que presentan recuperación menor ya que deprimen la calcopirita.

En cuanto a la recuperación de plomo, se observa que la concentración de 7000 ppm es la que reporta mejor resultado. En experimentos previos se había observado que la galena flota con mucha facilidad en el banco de cobre, sin embargo, como se puede observar, al incrementar la concentración de MBS se deprime la galena en el circuito de cobre, reactivándose en el circuito de plomo al incrementar el pH. El resto de las concentraciones muestran recuperaciones similares.

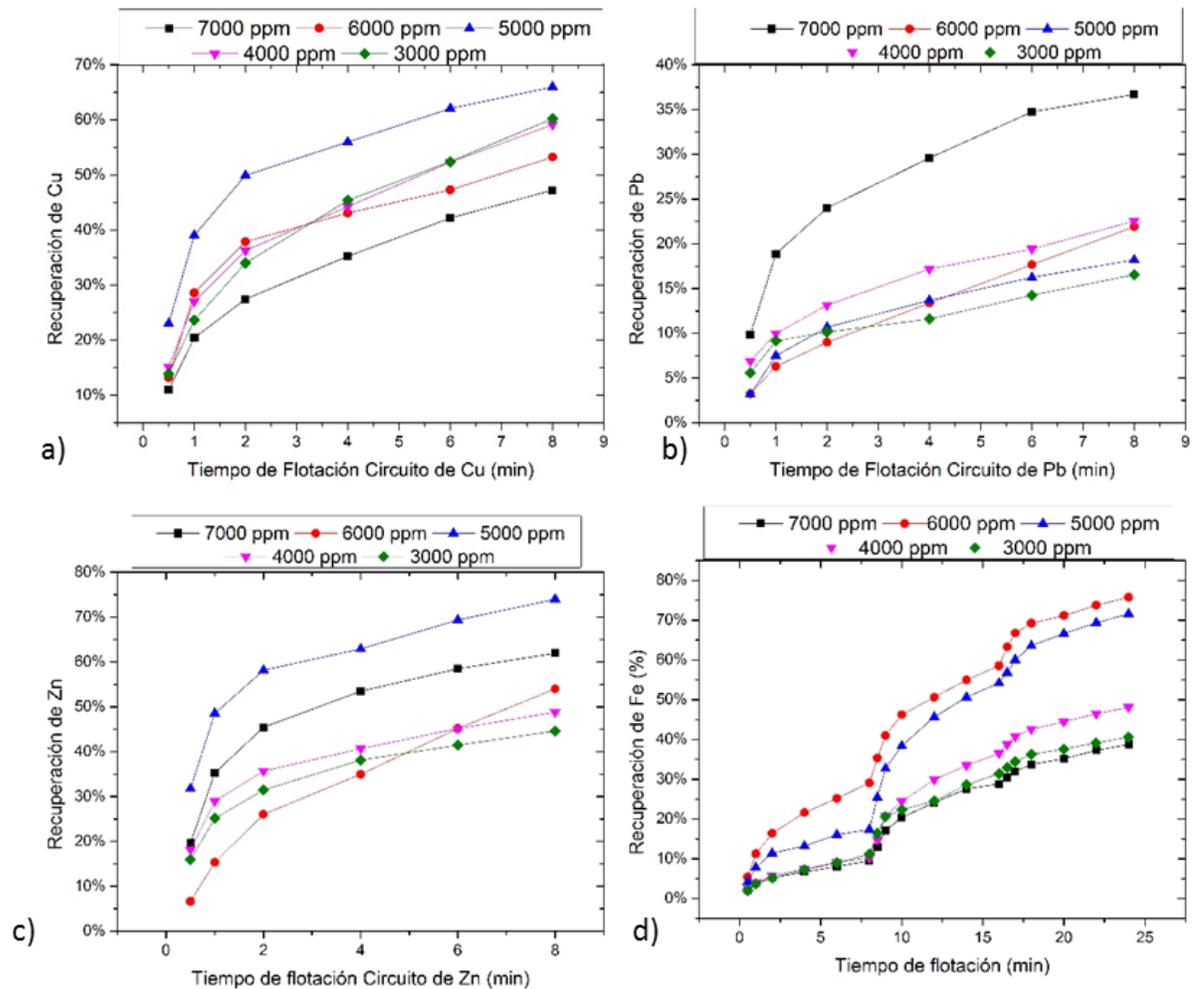


Figura 49 Recuperación mineral de las diferentes concentraciones de MBS.

Con respecto a la recuperación de Zinc, la concentración óptima es de 5000 ppm de MBS añadidos en los circuitos de cobre y plomo. La menor recuperación se obtiene con 3000 ppm, debido a que la baja concentración del depresor permite que la esfalerita activada por los iones de la solución, flote en los bancos de cobre y plomo.

En cuanto al Hierro, éste es un elemento que contamina los concentrados, por lo que no es deseable su recuperación. De manera que la concentración más alta (7000 ppm) es la que mejor deprime la pirita a lo largo de todo el proceso de flotación.

Efecto EDTA. Los resultados del análisis químico de los experimentos con diferentes concentraciones de EDTA pueden consultarse en el anexo B, así como los balances metalúrgicos se localizan en el anexo C. A partir de dichos resultados, se elaboró la Figura 50 que muestra un resumen de las recuperaciones minerales empleando diferentes concentraciones de EDTA.

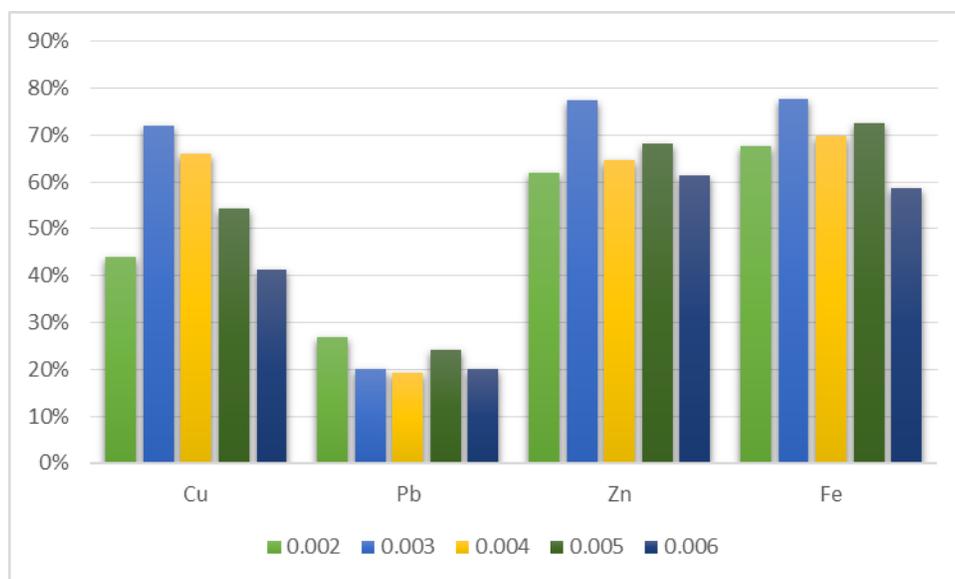


Figura 50 Recuperaciones minerales para diferentes concentraciones de EDTA.

La Figura 51 muestra las recuperaciones minerales a lo largo del proceso de flotación selectiva. Como se puede observar en a), la concentración de 3×10^{-3} M de EDTA supera la recuperación de cobre obtenida con la concentración recomendada en la literatura [118] de 4×10^{-3} M, en cuanto a la recuperación de plomo que se presenta en b), la concentración de 2×10^{-3} M es la que obtiene mayor recuperación, en c) la concentración óptima para la recuperación de zinc es nuevamente 3×10^{-3} M, sin embargo en lo que respecta a la depresión de la pirita, es la de 6×10^{-3} M la que recupera menos de este mineral y la que más recupera hierro es la de 3×10^{-3} M.

Lo que se propone en este sentido es utilizar la concentración de 3×10^{-3} M durante el circuito de flotación de cobre y posteriormente la concentración de 2×10^{-3} M para el circuito de plomo.

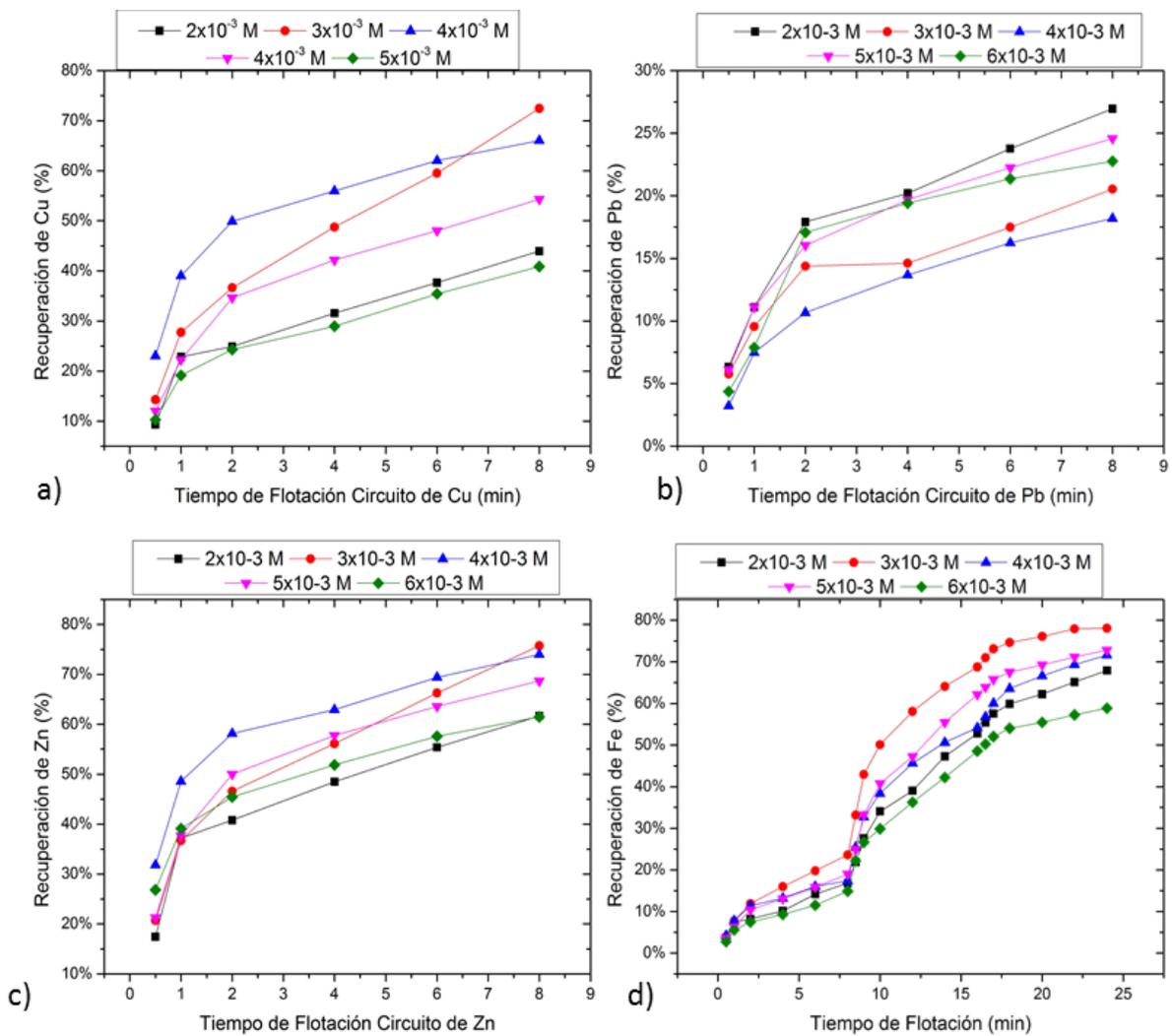


Figura 51 Recuperación mineral de las diferentes concentraciones de EDTA.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

5.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Por medio de la combinación de diferentes métodos de caracterización, fue posible obtener una buena perspectiva del contenido del mineral proveniente de la zona de “El Carrizal”, el cual tiene calcita (CaCO_3) como matriz, así como wollastonita (CaSiO_3) en gran proporción, estas últimas especies son constituyentes de material de ganga.

A través de los resultados combinados de EDS, XRD, ICP y FTIR, se puede concluir que efectivamente hay presencia de sulfuros, de los cuales el más abundante es la pirita (FeS_2), seguido de esfalerita (ZnS), galena (PbS) y calcopirita (CuFeS_2). Dado que los sulfuros se encuentran como especies minoritarias en la composición mineral, se confirma que se trata de un yacimiento de sulfuros complejo y de baja ley, por lo que el método de flotación selectiva es la única opción factible para procesar el mineral.

El conocimiento de las especies que conforman el mineral permitió proponer reactivos adecuados para favorecer el proceso de flotación y aumenten la recuperación y la pureza de concentrados de Pb, Cu y Zn.

5.2 PRUEBAS DE MOLIENDA.

De acuerdo con el monitoreo de las variables fisicoquímicas, se puede observar que en general el pH disminuye por efecto de la molienda, debido al consumo de los iones oxidrilo OH^- que son adsorbidos en la superficie del mineral; asimismo esta variable disminuye por la generación del ion sulfato que se encuentra en la solución; sin embargo, aunque el valor de pH disminuye, permanece siendo un ambiente alcalino, el cual es requerido para la flotación secuencial. Referente a la variable ORP no es posible observar una tendencia general para los pH de inicio, sin embargo, en todos los casos permanece un potencial oxidante, lo cual es propicio para que se dé la adsorción del colector en la superficie mineral. En lo que respecta a la concentración de

oxígeno disuelto, se aprecia una disminución debido a la oxidación del medio de molienda y de los sulfuros presentes en el mineral, dicha disminución no es benéfica para la flotación, no obstante, los niveles de oxígeno disuelto se tendrán que elevar mediante una etapa de aireación posterior a la molienda. La conductividad eléctrica muestra un incremento evidente debido a que el proceso de molienda libera iones (Ca, S y Mg) a la solución.

Los resultados del análisis químico indican que únicamente están presentes en la solución de la pulpa los elementos calcio, magnesio y azufre. El resto de los elementos metálicos precipitan y permanecen como sólidos en la pulpa, debido a su condición química. En los primeros minutos de molienda estos elementos presentan una tendencia a incrementar de manera similar; no obstante, conforme el proceso de molienda avanza (después de 15 minutos) la concentración de estas especies en la solución disminuye. Como una primera aproximación, se puede concluir que estos elementos co - precipitan con los hidróxidos de los metales básicos (Cu, Zn, Fe, Pb), los cuales se oxidan primero (pasan a la solución debido al proceso electroquímico) y posteriormente por las condiciones químicas de la pulpa (pH) forman hidróxidos metálicos sobre la superficie mineral. Asimismo, el azufre se oxida y es por esto por lo que se encuentra en la solución, formando el ión sulfato.

5.3 PRUEBAS DE FLOTACIÓN

5.3.1 FLOTACIÓN BULK

En cuanto a las variables fisicoquímicas de la flotación bulk, en los experimentos 1 (efecto de XAP) y 2 (efecto NaCN:ZnSO₄), se tiene en general una tendencia decreciente para el pH, en cuanto a la variable ORP, se observa un ligero aumento, sin embargo sus potenciales de pulpa son reductores, tanto el oxígeno disuelto como la conductividad eléctrica tienden a disminuir conforme avanza el tiempo del proceso de flotación.

El experimento 3 (efecto XL 20-62) tiende a aumentar el valor de pH y a disminuir el potencial hacia uno más reductor.

Las variables fisicoquímicas observadas a lo largo del proceso no reflejan cambios considerables que pudieran afectar la eficiencia del proceso.

En lo referente a las recuperaciones acumuladas se pudo apreciar que todos los metales de interés exhiben una buena flotación con el uso de XAP, inclusive los minerales de zinc, lo que significa que la esfalerita se encuentra activada con los iones de cobre presentes en la solución. Asimismo, se observó que entre menor es la concentración empleada de XAP, mayor es la recuperación mineral, por lo que para todos los experimentos se empleó la concentración de 15 mg/L de este reactivo.

En el experimento 2, se analizó el efecto de la mixtura que contiene $ZnSO_4$ y NaCN como depresores de pirita y esfalerita. Se comprobó el efecto que ambos tienen, ya que la recuperación de cobre y hierro principalmente se vieron reducidas en un 50% con respecto al primer experimento. Plomo y zinc también se redujeron, aunque no significativamente. Siendo la concentración óptima de la mixtura la correspondiente a 25 ppm Zn: 12.5 ppm.

Con el uso del colector XL 2062 se apreció la eficiencia y selectividad de este reactivo sobre todo con la pirita, ya que la recuperación de hierro y cobre que se habían visto afectadas aumentó considerablemente, siendo la concentración de 30 ppm la mejor.

En términos generales, todas las variables fisicoquímicas analizadas mantienen un comportamiento estable a lo largo de los 8 minutos del proceso de flotación y únicamente se registran pequeñas variaciones durante este periodo.

5.3.2 FLOTACIÓN SECUENCIAL

El proceso de flotación en el banco de cobre se lleva a cabo en un ambiente oxidante, a excepción del primer experimento, el cual se realizó con un pH alcalino; el experimento que presenta mayor potencial, es en el cual se emplea MBS como depresor principal, a un pH de 6.5.

Conforme el pH se vuelve más alcalino, el potencial es más reductor y viceversa, entre más ácida es la solución, los potenciales son más oxidantes. También se observa que en el caso del presente experimento no sólo el pH influye en el valor del ORP, sino que evidentemente también depende del tipo de reactivo presente.

El reactivo TSS como depresor tiene los valores inferiores de ORP, mientras que el NaCN y el MBS reportan resultados semejantes en esta variable. También se puede ver que los experimentos que emplean EDTA, aunque tengan valores bajos de pH, no tienen valores tan oxidantes de ORP.

Los valores de menor conductividad eléctrica los reportan los experimentos que emplean NaCN como depresor; se observa también que la conductividad de los experimentos que utilizan EDTA es menor en comparación con la de sus experimentos similares, debido a que este reactivo se encuentra formando complejos metálicos.

Se aprecia una relación entre el pH y la conductividad eléctrica: a menor pH, la conductividad aumenta, lo cual se explica por el tipo de iones predominantes en la solución. En soluciones ácidas existe mayor número de iones H^+ , cuya conductividad molar por concentración es de $350E-4 \text{ Sm}^2/\text{mol}$, mientras que los iones OH^- presentes en las soluciones básicas tienen una conductividad molar por concentración de $198E-4 \text{ Sm}^2/\text{mol}$.

El oxígeno disuelto tiene un comportamiento bastante estable a lo largo del proceso de flotación en el banco de cobre, ya que por lo regular no varía y reporta un valor promedio de 9 mg/L. Únicamente en el caso de los experimentos que emplean MBS se observa que este reactivo consume gran parte del oxígeno de la solución, el cual se va recuperando gradualmente conforme avanza el proceso de flotación.

Referente a los circuitos de plomo y zinc, al mantenerse el pH estable alrededor de 9 y 10.5 respectivamente, el ORP muestra un comportamiento muy homogéneo, prevaleciendo un potencial más reductor conforme aumenta el pH.

En cuanto a la recuperación mineral, se concluye que el cobre flota mejor en ambientes ligeramente ácidos; asimismo el NaCN es el reactivo que más deprime este mineral; el TSS y el MBS obtienen una recuperación similar y superior a la de NaCN y la combinación MBS-EDTA a un pH de 6 es la que obtiene la mejor recuperación.

Referente a la flotación de plomo se observa que en general éste mineral flota mayormente en el circuito de cobre. Únicamente resalta el uso de TSS-EDTA, ya que esta combinación, deprime la galena en el banco de cobre y permite que flote en el circuito de plomo. Asimismo, se aprecia que el agente quelante EDTA, también añade un efecto depresor a la galena y reduce los valores de ORP.

A diferencia de la flotación de cobre, la cual es dependiente del pH, en el caso de la galena, su recuperación depende preferentemente del estado de la variable ORP: A mayor potencial, mayor recuperación.

El circuito de zinc empleó el mismo esquema de reactivos en todas las pruebas, de manera que las diferentes recuperaciones son efecto de los circuitos anteriores. La esfalerita una vez que ha sido reactivada, ofrece una buena flotabilidad. Específicamente el experimento MBS-MBS-EDTA es el que tuvo la mejor recuperación.

En cuanto a la flotación de pirita, el experimento que logra menores recuperaciones de este mineral es el de MBS-MBS-EDTA. La acción depresora del EDTA en el caso de la pirita se explica porque este agente retira los iones de cobre de la superficie de la pirita (desactivándola) para formar complejos Cu-EDTA.

En términos generales se puede establecer que los experimentos que emplean MBS-EDTA en el primer circuito proporcionan los mejores resultados en cuanto a la recuperación mineral. También se aprecia que el uso del agente quelante EDTA resulta en gran beneficio para la flotación, ya que, según lo observado, incrementa notoriamente la recuperación de cobre, al

mismo tiempo ayuda a deprimir a la galena en el circuito de cobre y colabora con una depresión más eficiente de la pirita.

5.3.3 PRUEBAS DE CONCENTRACIÓN

En cuanto a las variables fisicoquímicas se pudo apreciar que el pH y el ORP son variables muy importantes para el proceso que presentan una enorme relación inversa entre ellas y son independientes de las concentraciones de los reactivos.

Respecto a la información proporcionada en los balances metalúrgicos, se observa que el MBS es un potente reductor en el siguiente orden de: Pirita, esfalerita, galena y calcopirita. Por lo que no es conveniente emplear una alta concentración en el banco de cobre, sino que será preferible aplicar altas dosis en las etapas de limpieza.

En términos generales la concentración óptima de MBS es de 5000 ppm, tal como lo recomienda la literatura, lo cual asegura buena recuperación de cobre y zinc. Referente al efecto de la concentración de EDTA, se encontró que 3×10^{-3} M mejora las recuperaciones de cobre, plomo y zinc, sin embargo, también recupera más hierro, por lo que se tiene que poner énfasis en etapas de limpieza.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. M.T, M. L.D y R. Newberry, «Skarn deposits,» *Economic Geology. 75th Anniversary*, pp. 317-391, 1981.
- [2] M. G. Villaseñor y J. A. Gómez, «Origen de la zonación en granates de la chimenea las Ánimas, Zimapán, Hidalgo, México,» *GEOS*, pp. 89-97.
- [3] R. Moreno, J. Téllez y M. Monroy, «Influencia de los minerales de los jales en la bioaccesibilidad de arsénico, plomo, zinc y cadmio en el distrito minero Zimapán, México,» *Rev. Int. Contam. Ambie.*, pp. 203-218, 2012.
- [4] Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía, «Informe quincenal de la SNMPE. El cianuro,» Perú, 2007.
- [5] N. Magdalinovic, N. Trumic, Z. Petkovic y V. Rajic, «Cyanide elimination from lead-zinc flotation,» *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, vol. 4, n° 1, pp. 30-35, 2004.
- [6] D. Draskic, University Textbook: Industrial usage of the mineral processing, Belgrade, Yugoslavia: RGF, 1986.
- [7] R. Acic, N. Magdalinovic, M. Trumic y L. Sutulovic, University textbook: Dewatering and tailing dumps., Belgrade, Yugoslavia, 2001.
- [8] D. Smith, «European Parliament Calls for “Complete Ban on Use of Cyanide Mining Technologies,» UNIV. DENVER STERM COLL, 2010.
- [9] J. Laitos, «Cyanide, Mining, and the Environment,» *Pace Environmental Law Review*, vol. 3, n° 30, 2013.

- [10] A. Garcés M, L. Agudelo B, K. MacíasM y S. A. N., «Aislamiento de consorcio de microorganismos degradadores de cianuro,» *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 3, n° 1, pp. 7-12, 2006.
- [11] F. Morral, *Metalurgia general*, Reverte, 1985.
- [12] T. K. Rose y W. Newman, *The metallurgic of gold*, Met-Chem Research, 1986.
- [13] M. G. J. Fuerstenau, *Froth Flotation: A Century of Innovation*, EUA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), 2007.
- [14] A. Gaudin, *Flotation*, vol. 2, New York: McGraw-Hill, 1957.
- [15] R. L. Amelunxen y D. P. R., «Mechanics of column flotation operation,» 1988.
- [16] B. K. M. J. Parekh, *Advances in Flotation Technology*, Colorado: SME, 1999.
- [17] A. B. L. Ghose, *Mining in the 21st Century*, CRC Press, 2003.
- [18] T. Wakamatsu, Y. Numata y Y. Surgimoto, «The effect of amino acid addition on the flotation of sulphide ore.,» *Mineral Processing*, pp. 159-180, 1979.
- [19] G. H. Harris, P. Ackerman y F. Aplan. US Patente 4,793,852, 1988.
- [20] D. B. C. a. Y. R. Nagaraj, «The chemistry and structure activity relationships for new sulphide collectors,» de *118th SME/AIME Annu. Meet*, Las Vegas, NV, 1989.
- [21] X. y. F. E. Wang, «EDTA-Induced Flotation of Sulfide Minerals,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 1, n° 140, pp. 217-226, 1990.
- [22] A. Marabini, M. Barbaro y A. V., «New reagents in sulphide mineral flotation,» *International Journal of Mineral Processing*, n° 33, pp. 291-306, 1991.
- [23] K. G. G. M. K. Kydros, «Modification of pyrite and sphalerite flotation by dextrin,» *Separation Science and Technology*, n° 29, pp. 2262-2275, 1994.

- [24] A. Boulton, D. Fornasiero y J. Ralston, «Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers,» *Int. J. Miner. Process*, n° 61, pp. 13-22, 2001.
- [25] S. W., D. Fornasiero y J. Ralston, « Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite,» *International Journal of Mineral Processing*, n° 63, pp. 17-28, 2001.
- [26] Z. Ekmeçi, A. Aslan y H. Hassoy, «Effect of EDTA on selective flotation of sulphide minerals,» *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, n° 38, pp. 79-94, 2004.
- [27] A. Y. A. S. A. Ö. M. Gül, «Use of non-toxic depressants in the selective flotation of copper lead-zinc ores,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 2, n° 47, pp. 111-118, 2008.
- [28] G. Bulut, A. Ceylan y B. Soylu, «Role of starch and metbisulphite on pure pyrite and pyritic copper ore flotation,» *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 1, n° 48, pp. 39-48, 2011.
- [29] W. Zhen, Q. Yunlou, X. Long-hua, D. Bob y Jun-hui, «Selective chalcopyrite flotation from pyrite with glycerine-xanthate as depressant,» *Minerals Engineering*, vol. 74, pp. 86-90, 2015.
- [30] A. Mehran, G. Mahdi y A. Hadi, «Effects of type and dosages of organic depressants on pyrite floatability in microflotation system,» *Advanced Powder Technology*, 2018.
- [31] B. A. Wills, *Tecnología de Procesamiento de Minerales*, México: Limusa, 2011.
- [32] V. Astucuri, *Introducción a la flotación de minerales*, Perú: Universidad de Lima, 1994.
- [33] J.-L. Salager y A. Forgiarini, «Fundamentos de la Flotación,» de *CUADERNO FIRP S335-A. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales.*, Venezuela, Universidad de los Andes, 2007.
- [34] D. Sbárbaro y R. Villar, *Advanced Control and Supervision of Mineral Processing Plants*, Springer Science & Business Media, 2010.

- [35] K. A. Matis, *Flotation Science and Engineering*, EUA: CRC Press, 1994.
- [36] W. J. Trahar, «A rational interpretation of the role of particle size in flotation,» vol. 8, pp. 289-, 1981.
- [37] R. Crawford, «The influence of particle size and contact angle in mineral flotation.,» vol. 23, 1988.
- [38] H. Wyslouzil, L. Kohmeunch y L. Cristodoulou, «Coarse and Fine particle flotation,» 2009.
- [39] A. Boris, O. Orhan, B. Dee y N. Anh V, «A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation,» *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010.
- [40] B. Pyke, *Bubble-Particle Capture in Turbulent*, Australia: Ian Wark Research Institute. University of South Australia, 2004.
- [41] B. Shahbazi, B. Rezai y S. J. Koleini, «Bubble–particle collision and attachment probability on fine particles flotation,» *Chemical Engineering and Processing*., pp. 622-627, 2010.
- [42] R. David y G. Ratcliff, «Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: Effects of bubble size and particle size on collection efficiency,» *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pp. 178-185, 1973.
- [43] F. A. Barona O, *Influencia en la distribución de tamaño de burbujas en la recuperación de la flotación para minerales de cobre.*, Santiago de Chile, 2007.
- [44] P. Somasundaran, «Interfacial Chemistry of Particulate Flotation.,» vol. 7, nº 150, pp. 1-15, 1975.
- [45] J. S. Laskowski, J. L. Yordan y R. H. Yoon, «Electrokinetic potential of microbubbles generated in aqueous solutions of weak electrolyte type surfactants,» *Langmuir*, vol. 5, pp. 373-376, 1989.

- [46] T. Chau, W. Bruckard, P. Koh y A. Nguyen, «A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 150, n° 2, pp. 106-115, 2009.
- [47] H. Schulze, «New theoretical and experimental investigations on stability of bubble/particle aggregates in flotation: A theory on the upper particle size of floatability,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 4, n° 3, pp. 241-259.
- [48] J. Ralston, D. Fornasiero y R. Hayes, «Bubble–particle attachment and detachment in flotation,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 56, n° 1-4, pp. 133-164, 1999.
- [49] W. Trahar y L. Warren, «The flotability of very fine particles — A review,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 3, n° 2, pp. 103-131.
- [50] M. B. D. B. a. P. H. J.G. Wiese, «Interpreting the role of reagents in the flotation of platinumbearing,» Rondebosch, South Africa, 2006.
- [51] S. M. Bulatovic, *Handbook of Flotation Reagents. Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores*, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [52] S. Grano y C. Prestidge, «Sulphite modification of galena surfaces and its effect on flotation and xanthate adsorption,» *International Journal of Mineral Processing*, pp. 1-29, 1997.
- [53] S. Kawatra, *Froth Flotation – Fundamental Principles*, EUA, 2006.
- [54] A. Perales Agüera, *Reactivos de flotación*, España: Universidad Politécnica de Cartagena, 2011.
- [55] C. K. Gupta, *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, John Wiley & Sons, 2006.
- [56] M. Cao y L. Qi, «Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in,» *Journal of colloid and Interface Science*, pp. 523-531, 2006.

- [57] H. & M. R. Worner, «Minerals of Broken Hill,» *Australian Mining & Smelting Limited*, 1982.
- [58] M. F. D. P. M. R. J. & S. Baker, «Iron Sulphide Interactions and Their Influence on Sulphide Mineral Flotation,» de *Final Report to the Australian Mineral Industries Research Association*, Melbourne, Australia, 1991.
- [59] M. M. J. & K. M. Fuerstenau, «Chemistry of Flotation. Capítulo 5.,» Nueva York, American Institute of Mining, Metallurgical & Petroleum Engineers, 1985.
- [60] J. Ralston, «The Chemistry of galena flotation: principles & practice,» *Minerals Engineering*, vol. 7, n° 5-6, pp. 715-735, 1994.
- [61] M. P. M. R. J. & S. R. Baker, «The Enhancement of Galena Flotation Using Cyanide,» de *Proceedings of the Fifth Australian Inst. Mining & Metallurgy Extractive*, 1991.
- [62] C. R. J. & S. R. Prestidge, «The Role of Cyanide in the Interaction of Ethyl Xanthate with Galena,» *Colloids and Surfaces*, 1993.
- [63] D. L. F. & R. J. Fornasiero, «Oxidation of Galena: II Electrokinetic Study,» *Journal of Colloid and interface Science*, 1993.
- [64] C. K. C. Bushell, «Copper activation of pyrite,» *Bull. Can. Inst. Min. Met.*, p. 314–318, 1962.
- [65] Z. G. S. R. K. S. R. R. J. Kristall, «An investigation of sphalerite flotation in the murchison zinc concentrator».
- [66] W. F. D. R. J. Shen, «Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite.,» *Miner. Eng.*, vol. 11, pp. 145-158, 1998.
- [67] B. R. R. Ball, *The chemistry of pyrite flotation and depression*, vol. vol. 1, Nueva York: Fuerstenau, M.C., 1976, p. 458–484.

- [68] R. D. D. Houot, «The use of sodium sulphite to improve the flotation selectivity between chalcopyrite and galena in a complex sulphide ore,» *Int. J. Miner. Process.*, vol. 5, pp. 343-355, 1992.
- [69] D. F. J. R. W.Z. Shen, «Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite,» *Int. J. Miner. Process*, vol. 63, pp. 17-28, 2001.
- [70] G. BULUT, A. CEYLAN, B. SOYLU y F. GOKTEPE, «ROLE OF STARCH AND METABISUPHITE ON PURE PYRITE AND PYRITIC COPPER ORE FLOTATION,» *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 48, pp. 39-48, 2011.
- [71] R. Sinclair, «The extractive metallurgy of zinc,» *The Australasian Institute of Mining*, vol. 13, 2005.
- [72] A. Azareño, P. Núñez, A. Vidal y L. Quiñones, «El problema de la activación natural de la esfalerita durante la flotación selectiva,» *Revista del Instituto de Investigaciones de la Facultad de Geología, Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas*, vol. 15, n° 29, pp. 83-90, 2012.
- [73] G. Dávila y A. Uribe, «Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu(II) y Pb(II),» *Revista de Metalurgia*, vol. 4, n° 47, pp. 329-340, 2011.
- [74] M. Seke y P. Pistorius, «Effect of cuprous cyanide, dry and wet milling on the selective flotation of galena and sphalerite,» *Minerals Engineering*, 2006.
- [75] R. a. F. J. McIvor, «A guide to interfacing of plant grinding and flotation,» *Minerals Engineering*, 1990.
- [76] S. Rao, G. Labonte y J. Finch, «Electrochemistry in the plant,» *Innovations in flotation Technology*, pp. 57-100, 1992.
- [77] I. 2. Suzuki, «Microbial leaching of metals from sulphide minerals,» *Biotechnology*, vol. 19, pp. 119-132, 2001.

- [78] K. Adam y I. Iwasaki, «Pyrrhotite grinding media interactions and its effect on,» *Minerals and Metallurgical Processing*, p. 81, 1984.
- [79] T. Healy, «Pulp chemistry, surface chemistry and flotation,» *Principle of Mineral Flotation*, pp. 43-56.
- [80] R. Bruce, «The effect of grinding media on the selective flotation of copper-leadzinc,» *S.M.E. - A.I.M.E. Fall Meeting*.
- [81] M. Rey y v. Formanek, «Some factors affecting selectivity in the differential flotation of lead-zinc ores, particularly in the presence of oxidized lead minerals,» de *Proceedings of the 5th International Mineral Processing Congress*, Londres.
- [82] P. Guy y W. Trahar, «The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena,» *Int. Journal of Min. Proc.*, vol. 12, p. 15.
- [83] R. Woods, «The anodic oxidation of ethyl xanthate on metal and galena electrodes,» *Australian Journal of Chemistry*, vol. 25, p. 2329.
- [84] C. Martins, R. Mcivort, J. Finchi y S. Raoi, «REVIEW OF THE EFFECT OF GRINDING MEDIA ON FLOTATION OF SULPHIDE MINERALS,» *Minerals Engineering*, vol. 4, n° 2, pp. 121-132, 1990.
- [85] E. Thornton, «The effect of grinding media on flotation selectivity,» *Canadian Mineral Processors Annual General Meeting*, p. 223, 1973.
- [86] S. Rao, K. Moon y J. Leja, «Effect of grinding media on the surface reactions and flotation of heavy metal sulphides,» vol. I, 1976.
- [87] L. Barba, R. Roberto y J. L. Córdova, *Manual de técnicas microquímicas de campo*, México: UNA, 1991.
- [88] Q. Keith y H. Gavin, «Marmatite depression in galena flotation,» *Minerals Engineering*, pp. 860-869, 2005.

- [89] J. Kinal, C. Greet y I. Goode, «Effect of grinding media on zinc depression in a lead cleaner circuit,» *Minerals Engineering*, pp. 759-765, 2009.
- [90] A. López Valdivieso y J. L. Reyes Bahena, «Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos,» de *X simposio sobre Procesamiento de Minerales*, Chillán, Chile, 2005.
- [91] J. y. W. R. Gardner, « An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite,» *Int. J. Miner. Process*, n° 6, pp. 1-16, 1979.
- [92] J. Ralston, «The chemistry of galena flotation: Principles & practice,» *Minerals Engineering*, vol. 7, pp. 715-735, 1994.
- [93] G. Dávila y A. Uribe, «Estudio de los mecanismos de activación de la esfalerita con Cu(II),» *Revista de Metalurgia*, vol. 1, n° 211, pp. 329-340, 2011.
- [94] J. Steininger, «Collector ionization in Sphalerite Flotation with Sulphydril Compounds,» *Transactions of AIME*, vol. 238, p. 251, 1968.
- [95] P. Ackerman, G. Harris, R. Klimpel y F. Aplan, «Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, I. Common sulphhydryl collectors,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 21, n° 1,2, pp. 105-127, 1987.
- [96] W. Chimonyo, K. W. J. Kroin y C. O'Connor, «Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore,» *Minerals Engineering*, n° 110, pp. 57-64, 2017.
- [97] A. F. L. Bard, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley Sons, Inc, 2001.
- [98] A. A. V. Abramov, *Oxidation of Sulfide Minerals in Beneficiation*, CRC Press, 1998.
- [99] R. Woods, «Electrochemical potential controlling flotation,» *Int. J. Miner. Process*, n° 72, pp. 151-162, 2003.
- [100] Radiometer Analytical, *Conductivity: Theory and Practice*, France, 2004.

- [101] V. Evangelou, *Environmental Soil and Water Chemistry. Principles and Application*, Nowy Jork : Wiley&Sons, 1998.
- [102] I. a. B. S. Plaksin, «The role of gases in flotation reactions,» *Proc. Int. Congr. Surface Activity*, vol. 2, n° 1, pp. 361-367, 1957.
- [103] J. K. R. S. G. L. K. Miller, «Pyrite activation in amyl xantate flotation with nitrogen,» *Miner, Eng.* , n° 19, pp. 659-665, 2006.
- [104] V. a. V. D. J. Ross, «The interactive effects on the sulphite ion, pH and dissolved oxygen,» *J.S. Aft. Inst. Min*, vol. 1, n° 85, pp. 13-21, 1985.
- [105] M. & D. Z. & S. Z. & S. C. & Z. Y. Wei, «Effects of dissolved oxygen on rest potential and flotation of pyrite,» de *IMPC 2014 - 27th International Mineral Processing Congress*, 2014.
- [106] Alkemin, S.de R.L. de C.V, «Colector XL 2062,» *Hoja Técnica*.
- [107] W. a. W. L. Trahar, « The Activation of Sphalerite by Lead – A Flotation Perspective,» *International Journal of Mineral Processing*, n° 49, pp. 121-148.
- [108] A. Marabini, M. Ciriachi, P. Plescia y M. Barbaro, «Chelatings reagents for Flotation,» *Minerals Engineering*, n° 20, pp. 1014-1025, 2007.
- [109] A. Marabini, G. Belardi y V. Alesse, «Application of a new synthetic reagent for treatment of complex sulphides,» 1995.
- [110] M. Chen y L. Q. Ma, «Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils,» *Soil Science Society of America Journal*, vol. 65, n° 2, 2001.
- [111] F. K.S.E., S. T.V. y L. Nilsson, «Influence of grinding method on complex sulfide ore flotation: a pilot plant study,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 38, p. 157–175, 1993.

- [112] J. H. V. K. R. Leppinen, «Effect of electrochemical control on,» *Minerals Engineering*, vol. 11, n° 1, pp. 39-51, 1998.
- [113] C. M. R. F. J. R. S. Martin, «Review of the effect of grinding media on flotation of sulfide minerals,» *Minerals Engineering*, vol. 4, n° 2, pp. 121-132, 1991.
- [114] S. Bulatovic, Handbook of Flotation Reagents. Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores, Elsevier Science & Technology Books , 2007.
- [115] W. Xianghuai y F. Eric, «EDTA-Induced Flotation of Sulfide Minerals,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 140, n° 1, pp. 217-226, 1990.
- [116] E. Agorhom, W. Skinner y M. Zanin, «Diethylenetriamine depression of Cu-activated pyrite hydrophobised by xanthate,» *Minerals Engineering*, n° 57, pp. 36-42, 2014.
- [117] S. M. Bulatovic, Handbook of flotation reagents, Elsevier, 2007.
- [118] W. Xianghua y F. Eric, «EDTA-induced flotation of sulfide minerals,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 140, n° 1, pp. 217-226, 1990.
- [119] S. R. Rao, Surface Chemistry of Froth Flotation, Springer Science & Business Media, 2003.
- [120] H. El-Shall, D. Elgillani y N. Abdel-Khalek, «Role of zinc sulfate in depression of lead-activated,» *International Journal of Mineral Processing*, pp. 67-75, 2000.