



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**LICENCIATURA EN INGENIERÍA  
MINERO-METALÚRGICA**

**TESIS**

**COMPORTAMIENTO DE LA FLOTACIÓN SIN COLECTOR DE JAMESONITA  
 $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  EN PRESENCIA DE BIFTALATO DE POTASIO Y ÁCIDO TÁNICO**

Para obtener el título de

**Licenciado en Ingeniería Minero-Metalúrgica**

Presenta

**ADAN LEDEZMA JR**

Director

Dr. Martín Reyes Pérez

Codirector

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

**Comité tutorial**

Dr. Miguel Pérez Labra

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

# Contenido

<b>Resumen</b> .....	3
<b>Abstract</b> .....	4
<b>Agradecimientos</b> .....	5
<b>Lista de tablas</b> .....	6
<b>Lista de Figuras</b> .....	6
<b>Capítulo I Introducción.</b> .....	9
<b>I.1 Justificación</b> .....	13
<b>I.2 Objetivo general</b> .....	15
<b>I.3 Objetivos particulares</b> .....	15
<b>Capítulo II Marco teórico.</b> .....	16
<b>II.1 El mineral de jamesonita</b> .....	16
<b>II.2 Flotabilidad de jamesonita</b> .....	18
<b>II.3 Depresores orgánicos</b> .....	21
<b>II.4 Depresores inorgánicos.</b> .....	24
<b>II.5 Estudios previos de FTIR de jamesonita.</b> .....	26
<b>II.6 El Biftalato de potasio.</b> .....	32
<b>Capítulo III Experimentación</b> .....	35
<b>III.1 Materiales y Equipo</b> .....	35
<b>III.2 Desarrollo experimental.</b> .....	37
<b>Capítulo IV Resultados y Discusión.</b> .....	39
<b>IV.1 Caracterización de jamesonita.</b> .....	39
<b>IV.2 Comportamiento de la flotación de JMS en presencia de biftalato</b> .....	47
<b>IV.2.1 efecto del pH</b> .....	47
<b>IV. 2.1.1. pH 6.8 – 7.0</b> .....	47
<b>IV. 2.1.2. pH inicial de flotación 9.0</b> .....	53
<b>IV. 2.1.3. Análisis superficial vía infrarrojo.</b> .....	55
<b>IV. 2.1.4. pH de flotación 6.0</b> .....	70
<b>IV.2.1.5. Comportamiento de la flotación pH 11 en presencia de BFT.</b> .....	73
<b>IV.2.1.6. Influencia del ácido tánico en la flotación de JMS.</b> .....	77
<b>Conclusiones</b> .....	83
<b>Bibliografía</b> .....	85

## Resumen

La jamesonita (JMS)  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  es un mineral natural con altos contenidos de plomo 40.1 % w/w por lo cual se considera una fuente de este metal. Los yacimientos generalmente contienen además de los minerales de valor las especies ganga como la pirita, la cual flota y se concentra junto con los sulfuros de valor. Para evitar la flotación de  $\text{FeS}_2$  se añade cianuro de sodio muy constantemente el cual es dañino, para el ser humano y la biodiversidad.

Por lo cual se han explorado exitosamente otros reactivos para deprimirla como el biftalato de potasio (BFT), el ácido tánico (AT) y se ha demostrado que deprimen a la pirita, pero la pregunta actual es cómo afectan estos depresores a la flotación de Jamesonita. En este trabajo se abordó la influencia de la concentración, el pH de la pulpa de flotación en presencia de BFT y AT respectivamente analizando los productos flotados y sin flotar vía infrarrojo para conocer las especies responsables de la flotación depresión de jamesonita (JMS).

Los resultados muestran que el BFT tiene funciones duales que dependen del pH, pueden mejorar su hidrofobicidad de la JMS a pH 6.0 y con 0.32 g/L de BFT alcanzando una flotación acumulativa de 95 % w/w. Con pH entre 6.8 y 7.0 mantienen una flotación excelente, alcanzando 96.8 % w/w, pero necesita mayor cantidad de BFT 1.5 g/L, similar situación con la flotación de JMS a pH 9.0. En tanto a pH 11.0 y con 1.0 g/L de BFT la máxima flotación fue 88.6 % w/w.

Mientras que en la flotación sin colector y sin BFT con solo espumante MIBC 0.06 g/L se tiene el 74% w/w, es decir el BFT actúa como un activador superficial y promueve la flotación a JMS. Se encontró que solo en pocas situaciones el BFT actúa como depresor. Las pruebas exitosas se efectúan en potenciales oxidantes de +220 mV mientras que a pH 11.0 la flotación tiene un potencial ligeramente reductor de -10 mV. Se encontró que el AT deprime significativamente a la JMS aun con concentraciones de 0.0625 g/L obteniendo solamente el 25 % w/w de flotación, y es más pronunciada a pH ácido 5.0. después de 10 minutos de flotación solo se encuentra en el concentrado el 11.7 % w/w de JMS, a pH 6.0 y 7.0 la recuperación es del 24.4 % w/w con concentraciones de 0.0625 g/L de AT.

## Abstract

Jamesonite (JMS)  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  is a natural mineral with high lead contents 40.1 % w/w and is therefore considered a source of lead. The deposits generally contain in addition to the valuable minerals, gangue species such as pyrite, which floats and concentrates together with the valuable sulfides. To prevent  $\text{FeS}_2$  flotation, sodium cyanide is constantly added, which is harmful to humans and biodiversity.

Therefore, other depressants such as potassium biphthalate (BFT) and tannic acid (TA) have been successfully explored and shown to depress pyrite, but the current question is how these depressants affect Jamesonite flotation. In this work we addressed the influence of concentration, pH of the flotation slurry in the presence of BFT and TA respectively by analyzing the floated and unfloated products via infrared to know the species responsible for flotation Jamesonite depression (JMS).

The results show that BFT has dual functions that depend on pH, can improve its hydrophobicity of JMS at pH 6.0 and with 0.32 g/L BFT reaching a cumulative flotation of 95 % w/w. At pH between 6.8 and 7.0 they maintain an excellent flotation, reaching 96.8 % w/w, but need a higher amount of BFT 1.5 g/L, similar situation with the flotation of JMS at pH 9.0. Meanwhile, at pH 11.0 and with 1.0 g/L of BFT, the maximum flotation was 88.6 % w/w.

While in collectorless flotation and without BFT with only MIBC 0.06 g/L frother agent, 74 % w/w is obtained, i.e. the BFT acts as a surface activator and promotes flotation at JMS. It was found that only in few situations BFT acts as a depressant. Successful tests are performed at oxidizing potentials of +220 mV while at pH 11.0 flotation has a slightly reducing potential of -10 mV. It was found that AT significantly depresses JMS even at concentrations of 0.0625 g/L obtaining only 25 % w/w flotation, and it is more pronounced at acid pH 5.0. After 10 minutes of flotation only 11.7 % w/w of JMS is found in the concentrate, at pH 6.0 and 7.0 the recovery is 24.4 % w/w with concentrations of 0.0625 g/L of AT.

# Agradecimientos

## Lista de tablas

<i>Pag.</i>	<i>Nombre de la tabla</i>	<i>Tabla</i>
	<b>Capítulo II</b>	
22	Reactivos orgánicos con diferentes grupos funcionales, activadores y depresores de Jamesonita.	II.1
	<b>Capítulo IV</b>	
46	Características estadísticas del análisis de tamaño de partícula	IV.1

## Lista de Figuras

<i>Pag.</i>	<i>Nombre de la figura</i>	<i>Número de figura</i>
	<b>Capítulo II</b>	
17	Estructura cristalina de Jamesonita a lo largo de [100]. La leyenda de colores de los átomos está a la derecha. Las líneas discontinuas rojas representan las distancias S-Sb más largas.	1
20	Flotación de galena y Jamesonita en función de la dosificación de hipoclorito de calcio $[Ca(ClO)_2]$ a pH 11 y en presencia de colector dietil ditiocarbamato $1.0 \times 10^{-4} M$ y espumante aceite terpénico $6.0 \times 10^{-5} M$ .	2
23	Efecto de la dosificación del depresor en la recuperación de Jamesonita. 1) ácido láctico, 2) ácido tioglicólico, 3) 4-aminobenceno ácido sulfónico, 4) glicerina, 5) ácido oxálico, 6) ácido nitrilo tri acético, 7) melocol, 8) rojo Congo, 9) 4- amino hidroxí benceno, 10) ácido pirogálico	3
25	Influencia del pH en la recuperación de jamesonita y marmatita empleando a), con xantato butílico 10 mg/L XB b, con 10 mg/L de compuesto fosfatado (CF) y Efecto de la dosificación de XB c) y variando la concentración de CF d).	4
26	Espectro de FTIR del dietiltiocarbamato de plomo.	5
27	Espectro FTIR de la adsorción del DDCT sobre Jamesonita pH 7, [DDCT] $5 \times 10^{-3} M$ , potencial 385 mV.	6
28	Espectro de IR del reactivo 2 aminotiofenol.	7
29	Espectro de IR del mineral de Jamesonita sin y con colector 2-aminotiofenol.	8
29	Espectro de FTIR del colector nombrado como H.	9
30	Espectro de FTIR del mineral de Jamesonita sin y colector como H.	10
31	Espectros de IR de Jamesonita $Pb_4FeSb_6S_{14}$ . [DDCT] = $2.0 \times 10^{-3} M$ , $[Ca(ClO)_2]$ = $1.2 \times 10^{-3} M$ .	11
33	Molécula de biftalato de potasio.	12

34	Fórmula estructural del biftalato de potasio.	13
----	---	----

### Capítulo III

Pag.	Nombre de la figura	Número de figura
	Celda de Flotación de laboratorio Marca Denver	1

### Capítulo IV

		Número de figura
29	Espectro de difracción de rayos X (DRX) de Jamesonita.	1
40	Imagen de MEB de las partículas de Jamesonita. Vista general 500X.	2
41	Imagen de MEB de una partícula de Jamesonita. Vista a detalle 1000X.	3
42	Micrografía de MEB, mapeo elemental del mineral de Jamesonita con electrones retro dispersados, espectro de EDS y microanálisis semicuantitativo.	4
44	Análisis FTIR de las partículas de Jamesonita.	5
45	Infrarrojo del reactivo químicamente puro de Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	6
46	Análisis del tamaño de partícula (ATP) en función del volumen total.	7
48	Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo de flotación. Efecto del pH inicial.	8
50	Comportamiento del pH vs Etapa de acondicionamiento. pH de flotación entre 6.8 -7.0.	9
51	Potencial óxido reducción referido al (electrodo estándar de hidrógeno) EEH. pH de flotación entre 6.8 -7.0.	10
52	Comportamiento de la conductividad eléctrica vs Etapa de acondicionamiento. pH de flotación entre 6.8 -7.0.	11
53	Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo de flotación. Pruebas a pH 9.0 y concentraciones de BFT de 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L.	12
55	Espectros de FTIR de jamesonita lavada sin lavar y la superficie usada para las pruebas de flotación.	13
57	Espectro de Infrarrojo FTIR, del reactivo sólido de biftalato de potasio	14
58	Espectro de Infrarrojo FTIR del biftalato disuelto en agua 1.5 g/L pH 9.0.	15
59	Espectro de IR de JMS. 30 seg. de flotación pH 6.56. Sin BFT. 0 g/L, 0.06 g/L MIBC.	16
60	Disposición de los átomos de plomo en la estructura atómica del mineral JMS. [56].	17
61	Espectro de IR de JMS, sin flotar. pH 6.56. Sin BFT. 0 g/L, 0.06 g/L MIBC	18
62	Espectro de IR de Jamesonita, 30 segundos de flotación pH 6.8 a 7.0, 0.32 g/L BFT.	19
63	Espectro de IR de Jamesonita, 30 segundos de flotación, pH 9.0, 0.32 g/L BFT.	20
64	Espectro de IR de jamesonita sin flotar pH 6.8 – 7.0, 0.32 g/L BFT.	21

65	Espectro de IR de Jamesonita, sin flotar pH 9.0, 0.32 g/L BFT. 0.06 g/L de MIBC.	22
66	Espectro de IR de Jamesonita, obtenida en 30 segundos de flotación pH 6.8 -7.0, 1.0 g/L BFT. 0.06 g/L de MIBC.	23
67	Espectro de IR de Jamesonita, obtenida en 30 segundos de flotación pH 9.0, 1.0 g/L BFT, 0.06 g/L de MIBC.	24
69	Espectro de IR de Jamesonita, mineral sin flotar pH 6.8 -7.0, 1.0 g/L BFT. 0.06 g/L de MIBC.	25
70	Espectro de IR de Jamesonita, mineral sin flotar pH 9.0, 1.0 g/L BFT, 0.06 g/L de MIBC.	26
71	Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos) pHo 6.0.	27
73	pH y potencial de la pulpa (PP) durante el acondicionamiento en presencia de 0 y 0.32 a 1.5 g/L de BFT a pHo 6.0. Las líneas continuas representan el pH y las punteadas el PP.	28
74	Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos) pHo 11.0. Conteniendo 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L de biftalato de potasio (BFT).	29
75	Comportamiento del pH vs Etapa de acondicionamiento. pH de flotación 11.0, en presencia de 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L de BFT.	30
76	Potencial óxido reducción referido al (electrodo estándar de hidrógeno) EEH. pH 11.0, en presencia de 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L de BFT.	31
78	Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos), en presencia de 0.25, 0.125 y 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 6.0.	32
79	Comportamiento del pH en función de la etapa de acondicionamiento, en presencia de 0.25, 0.125 y 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 6.0.	33
80	Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos), 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 5.0, 6.0, 7.0 y 9.0.	34
82	Potencial óxido reducción referido al (electrodo estándar de hidrógeno) EEH. 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 5.0, 6.0, 7.0 y 9.0.	35



## Capítulo I Introducción.

La jamesonita (JMS) es un mineral sulfosal de fórmula química  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  tiene una estructura y composición compleja, de simetría monoclinica, se localiza principalmente en China, Inglaterra, México entre otras localidades generalmente se asocia a otros sulfuros y sulfosales minerales, el plomo existe en la naturaleza principalmente en fases como la galena y jamesonita, en un porcentaje de 65% y 40.1 % respectivamente [1].

En la JMS el hierro que es el elemento que la distingue de la especie boulangerita  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$  que ocasionalmente es confundida, puede existir en Inter crecimiento cristalino. El  $\text{Fe}^\circ$  forma octaedros de cadena simple paralelos al eje vertical por esta razón la JMS se encuentra en forma de cristales aciculares. Es una fuente natural de elementos como el plomo (Pb), antimonio (Sb), azufre (S), no obstante, la fase principal para la obtención de antimonio es la estibinita  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sin embargo la excesiva explotación de este mineral ha llevado a su agotamiento por lo que la JMS gradualmente se ha convertido en la fase mineral usada para la extracción de Sb [2].

Los elementos de la JMS (Pb, Sb) son metales esenciales para el desarrollo industrial aplicado en el campo de la metalurgia (aleaciones) semiconductores baterías en el caso del plomo y el Sb se usa ampliamente en extintores como material ignifugo. Industrialmente la JMS se concentra mediante el proceso de flotación por espuma junto con la galena y otras especies de plomo como la cerusita  $\text{PbCO}_3$ , anglesita  $\text{PbSO}_4$  [2].

La JMS y galena tienen propiedades de flotación similares por lo que si se desea separar selectivamente ambas especies es necesario estudiar las propiedades de estas durante la flotación mediante diversas pruebas para comprender su selectividad en propiedades como el pH, tipo de colector, depresor y regulador de la química de la pulpa. La necesidad de separar selectivamente una fase de otra es porque en la siguiente etapa del proceso de concentración de minerales, es la fusión del concentrado, toda la materia prima se calienta y funde.

El plomo es el elemento principalmente a obtener de los concentrados, sin embargo, el antimonio además de consumir energía este puede generar un problema grave de contaminación ambiental debido a la evaporación del metal en forma de un trióxido de antimonio gaseoso  $Sb_2O_{3(g)}$ . Debido a esto es preferible que la JMS se trate por una ruta alterna a la pirometalurgia. Para el caso del mineral sulfosal primeramente es necesaria una lixiviación selectiva del antimonio con el uso de hidrosulfuro de sodio y la subsecuente formación de sulfuro de antimonio acuoso [3].

El sólido, libre de Sb conteniendo sulfuro de plomo ahora puede enviarse a su tratamiento pirometalúrgico, mientras que la especie acuosa de Sb se puede recuperar de la solución vía electrometalúrgica. Por lo cual la eficiencia de separación de estas fases por flotación está en continua investigación en pruebas de separación con una mezcla de minerales y con una sola fase para encontrar las condiciones óptimas de separación y depresión de JMS de los concentrados de Pb [3].

La flotación de JMS se ve afectada por la alcalinidad de la pulpa por efecto de la adición de cal ( $CaO$ ) el cual se hidrata y forma hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$  (ac), responsable de la depresión de JMS y por efecto de la formación de una capa hidrofílica de óxido, hidróxido y peróxido de calcio sobre la superficie del mineral [4].

De la literatura, se obtiene que se han utilizado diversos colectores y depresores del mineral sulfosal de JMS tanto orgánicos como inorgánicos. La flotación de jamesonita es favorable a pH ácido o neutro en tanto en medio alcalino se deprime la separación de Pb y sus metales asociados, tal como la pirita, que siempre está presente en los yacimientos minerales, así como otros sulfuros. En condiciones débilmente ácidas es complicado y flotan junto con los minerales de interés [4].

Para mejorar la flotación de JMS, además, se han empleado combinaciones de xantato y ditiofosfato, así como el uso de proporciones similares de una mezcla de colectores como ditiofosfato butilamonico, ditiofosfato anilina y carbonato de sodio son combinaciones

usadas para separar JMS de marmatita obteniendo recuperaciones de plomo del 89.8% y 12.31% de Zn [4].

Por lo que compuestos fosfatos tienen una quimi sorción fuerte sobre la superficie de JMS mientras que con la marmatita tiene una fisisorción débil. Para la separación selectiva de calcopirita de jamesonita se usa goma guar “o” guaran este es un polisacárido y colector aerofloat mostrando que es un buen depresor de JMS en concentraciones de 2.5 mg/L reduciendo la flotación de jamesonita en menos del 10% sin alterar la flotabilidad de calcopirita 90 % [5].

Los minerales de plomo como la jamesonita tienen flotabilidad similar a los sulfuros de cobre y sulfuros de zinc por lo que su separación de manera eficiente es complicada, el método empleado mundialmente para separar selectivamente estas especies es deprimir los minerales de cobre usando cianuro, o deprimir la galena usando dicromato de potasio [5].

Sin embargo, estos reactivos químicos son tóxicos y peligrosos para la salud humana por lo cual se deben investigar depresores no tóxicos libres de cianuro y dicromato para contribuir a la protección del medio ambiente. En otra investigación se empleó cisteína para deprimir la especie marmatita de un mineral conteniendo jamesonita, indicando mayor adsorción de la cisteína y ditiocarbonato de sodio a la superficie de marmatita mejorando su flotabilidad [5].

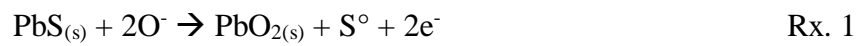
Igualmente se ha empleado como colector 2 aminotiofenol para separar selectivamente el mineral sulfosal de jamesonita de su especie similar galena (PbS) o marmatita. El 2 amino tiofenol tiene buena selectividad para la flotación de marmatita y la separación de jamesonita es eficiente, el concentrado obtenido contiene 45% de Zn y 4% de Pb de la JMS. Por otra parte, se ha empleado el uso de extractos de tanino para mejorar la flotación de JMS. Los extractos estudiados son de árbol de arándano, valonia, acacia, mangium, emblica y de alerce.

Los resultados mostrados indican que el grado de Pb y Sb en el concentrado final incrementan del 13.1% y 14.8% a 17.6% y 19.9% respectivamente cuando se usa un extracto del árbol de

alerce. El grado de Zn en el concentrado pasó de 9.6% a 6.5% y se obtuvo un 84.5% de recuperación de Pb y Sb con el empleo de extracto de tanino de arce respecto de 84.2% sin el uso del agente extractor [5].

Los depresores orgánicos (DO) tienen la ventaja de tener una fuente extensa de obtención y de estructura variada. En los últimos años los DO macromoleculares cada vez han sido más utilizados en la separación por flotación tales como, dextrina, ácido húmico sódico, ácido tánico, alginato de sodio y similares [5].

Los depresores inorgánicos empleados para separar la galena de jamesonita son el hipoclorito de calcio en ambientes alcalinos. En condiciones elevadas de  $\text{pH} > 12$  debido a la adición de NaOH, con el incremento del pH el ambiente corrosivo aumenta y el azufre hidrofóbico sobre la superficie mineral decrece rápidamente y la hidroxilación aparece, las reacciones químicas que le acontecen al sulfuro de plomo de la JMS son como indica la Rx. 1 [6]:



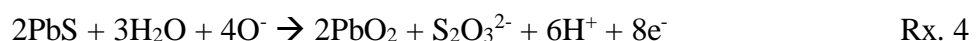
El PbS de la JMS se puede oxidar por sí mismo por efecto del oxígeno disuelto formando  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{S}^{\circ}$  a pH 6.8 pero la oxidación del  $\text{Pb}^{2+}$  ocurre simultáneamente generando  $\text{PbO}_{2(s)}$  como indica la Rx. 2 [6].



El ambiente químico de la pulpa oxidante causa la oxidación anódica del PbS de la JMS y del  $\text{PbO}_2$  llegando a formar productos como  $\text{HPbO}_2$  esto a pH elevado Rx. 3.



Además, puede ocurrir la Rx4



Las reacciones globales que involucran a la jamesonita son las Rx. 5 y Rx 6.



El intercambio y generación de electrones establece que el potencial de pulpa es un parámetro importante en el proceso de concentración de minerales. La regulación del potencial de pulpa cambia las propiedades redox del sistema así que las características del proceso de flotación se alteran [6].

## I.1 Justificación

Debido a la naturaleza de los yacimientos minerales sulfurosos, estos se encuentran mezclados con diferentes fases minerales, algunos ejemplos son la jamesonita (JMS), galena, pirita, arsenopirita, marmatita, esfalerita, calcopirita, covelita, calcosina entre otras especies en menor proporción. El proceso más usado para separar una fase específica de otra es el de flotación usando burbujas de aire. Industrialmente está bien establecido la separación y obtención de un concentrado de Pb conteniendo principalmente sulfuros de plomo como la JMS y la galena.

Para obtener este concentrado se emplean reactivos inorgánicos como el cianuro de sodio, sulfato de zinc, óxido de calcio para deprimir en la medida de lo posible la flotación de los sulfuros indeseables como la pirita, arsenopirita y otros sulfuros fungiendo estos como depresores.

La industria del procesamiento de minerales encara un reto ambiental y económico desafiante, por otro lado, es preferible obtener concentrados individuales de jamesonita y galena debido a los consumos de energía elevados durante la fusión de los concentrados que cuentan con ambas fases de plomo.

La obtención de concentrados de Pb con una fase mayoritaria de jamesonita y otro de galena conduciría a un mejor manejo del consumo de energía y ahorros en cuestión del sobrecalentamiento de los minerales en el concentrado.

La obtención de concentrados de Pb contenido JMS y galena conduce al uso excesivo de NaCN-ZnSO<sub>4</sub> para deprimir a los sulfuros de hierro. Por lo que, la investigación sobre reactivos orgánicos amigables con el medio ambiente de bajo costo que puedan tener la acción de activar o deprimir la hidrofobicidad superficial del mineral de jamesonita es un tema actual y gran interés en la industria del procesamiento de minerales, para reducir el impacto de los costos de los reactivos como el NaCN y por tal la disminución de la contaminación ambiental.

El estudio del efecto de reactivos como el biftalato de potasio o el ácido tánico sobre la activación-depresión superficial de la JMS se efectúan como una primera aproximación para la separación de las fases galena y Jamesonita. Esta separación selectiva de ambas fases minerales permitiría la selección de rutas metalúrgicas alternas con la finalidad de reducir el impacto ambiental de los procesos pirometalúrgicos en la obtención del plomo metálico.

La obtención de un concentrado conteniendo mayoritariamente jamesonita, podría tratarse por medio de un proceso hidrometalúrgico con hidrosulfuro de sodio HNa<sub>2</sub>S el cual tiene la habilidad de solubilizar al antimonio Sb formando sulfuro de antimonio acuoso el cual puede recuperarse vía electrólisis para la obtención de Sb metálico.

Por esta razón en este proyecto de investigación se plantea estudiar la flotabilidad del mineral de jamesonita cuando en la pulpa de flotación se tienen diversas concentraciones de biftalato de potasio y ácido tánico en un amplio rango de pH en pruebas individuales con la finalidad de determinar el efecto de estos reactivos en la activación-depresión del mineral.

## **I.2 Objetivo general**

Evaluar el efecto hidrofóbico-hidrofílico de reactivos orgánicos “biftalato de potasio” y “ácido tánico” en la superficie del mineral sulfosal natural de jamesonita mediante pruebas de flotación sin colector en una celda Denver, con la finalidad de determinar la flotabilidad de este mineral en presencia de estas especies químicas.

## **I.3 Objetivos particulares**

- Analizar el mineral de jamesonita mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) en conjunto con microanálisis por dispersión de energías (EDS), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), esto para determinar su estructura cristalina, composición química semicuantitativa y su estado superficial previo a las pruebas de flotación.
- Realizar pruebas de flotación de jamesonita, sin usar colector solamente espumante en presencia de diversas concentraciones de biftalato de potasio y valores de pH de flotación mediante el uso de una celda de flotación tipo Denver, con la finalidad de determinar la flotabilidad del mineral en presencia de este depresor de sulfuros de hierro.
- Evaluar el efecto de la concentración de ácido tánico en la depresión de jamesonita mediante la realización de pruebas de flotación sin colector para determinar la acción de este reactivo en la flotabilidad del mineral.
- Caracterizar la superficie mineral de jamesonita flotada y sin flotar mediante análisis por FTIR para determinar la especiación responsable de la acción activadora o depresora de la JMS en presencia de biftalato de potasio.

## Capítulo II Marco teórico.

### II.1 El mineral de jamesonita

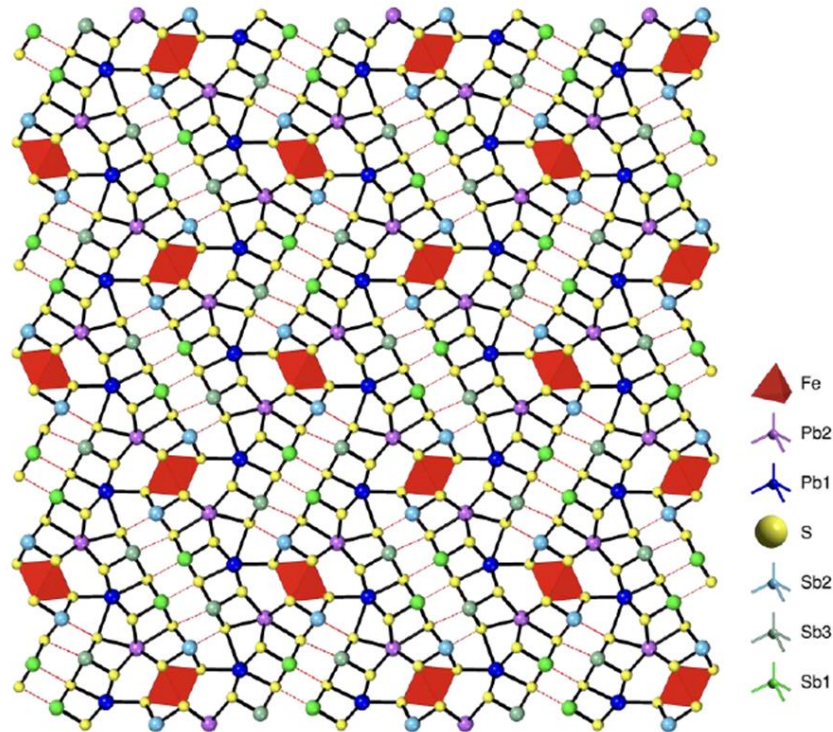
La fórmula molecular de jamesonita es:  $Pb_4FeSb_6S_{14}$  la cual también puede escribirse como  $4Pbs*FeS*3Sb_2S_3$  [1] y su presencia en los concentrados minerales de plomo es significativa. El plomo y antimonio son elementos metálicos muy importantes, el mayor uso del Sb es en la fabricación de aleaciones con plomo y estaño estos elementos aleantes mejoran las propiedades de las aleaciones [1,2].

La creciente escasez de recursos naturales de Pb y Sb de alta ley ha llevado a la necesidad de la extracción y la fusión de minerales de bajo grado tales como la jamesonita y la plagionita  $Pb_5Sb_8S_{17}$ . La mayoría de los sulfuros minerales se asocian con soluciones sólidas, plomo, antimonio, hierro entre otros [1]. La estructura de la jamesonita tiene un grupo espacial  $P2_1/a$  y unas dimensiones de celda de  $a= 15.07 \text{ \AA}$ ,  $b= 18.98 \text{ \AA}$ ,  $C= 4.03 \text{ \AA}$  y  $B= 91^\circ 40'$  esta celda contiene  $2FePb_4Sb_6S_{14}$  [3].

En la estructura, tres grupos de  $SbS_3$  están arreglados en paralelo y forman grupos de  $Sb_3S_7$ . Dos grupos de  $Sb_3S_7$  están débilmente enlazados a un gran grupo  $Sb_6S_{14}$ . El Fe y dos especies de plomo se localizan en los intersticios dados por el Azufre (S) de los grupos  $Sb_6S_{14}$  y forma el papel de un ion de estos enlaces Sb-S. El Fe tiene una coordinación octaédrica distorsionada con seis átomos de azufre, el plomo tiene asociados 7 u 8 átomos de azufre (S) en los alrededores [3, 4] Figura II.1.

La jamesonita es un miembro del grupo de sulfosales aciculares, el término sulfosal se propuso para sales complejas en el cual el azufre tiene el papel del anión, tiene una fórmula general  $A_xX_yS_z$  donde S es para el azufre, X para los elementos semimetálicos como  $As^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  y  $Te^{4+}$  y A se representa para los cationes metálicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{1+}$ ).





*Figura II.1 Estructura cristalina de jamesonita a lo largo de [100]. La leyenda de colores de los átomos está a la derecha. Las líneas discontinuas rojas representan las distancias S-Sb más largas [3].*

La jamesonita puede contener bismuto, y es de color gris oscuro, con un lustre metálico, dureza de 2.5 en la escala de Mohs, gravedad específica de  $5.63 \text{ g/cm}^3$ , pertenece al sistema cristalino monoclinico, de tenacidad frágil [5]. Debido a la complejidad del proceso de formación del mineral y la influencia del entorno, la composición química cambia en consecuencia lo que resulta es que se tendrán diferencias en el comportamiento de la flotación del mineral [6].

Por lo que la flotación de un mineral se relaciona estrechamente con las propiedades químicas de su superficie. Estudios previos han demostrado que la estructura cristalina y su distribución atómica reflejan la naturaleza básica del mineral y afectan la interacción de los reactivos de flotación con la superficie lo cual es un factor crítico en el proceso de flotación [6].

En el mineral de jamesonita los estados de oxidación del hierro, plomo, antimonio y azufre son +2, +2, +3 y -2 respectivamente. Los calcogenuros como la jamesonita debido a sus características distintivas son materiales inteligentes para la siguiente generación, tales como los termoeléctricos, fotoeléctricos, fotovoltaicos, materiales ópticos para el almacenamiento de datos y electrolitos en estado sólido [4].

La amplia aplicación de los sulfosales en estos campos es debido no solo a su química y unidades de construcción estructural sino también a sus propiedades físicas tales como la “gap band” la cual se puede ajustar de 0 a más de 2.0 eV esto les permite a los sulfosales usarse en un amplio rango de materiales semiconductores [4]. La jamesonita se asocia en los yacimientos mineros con la pirita ( $\text{FeS}_2$ ), estibinita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) en venas hidrotermales.

## **II.2 Flotabilidad de jamesonita.**

La jamesonita se encuentra presente en cuerpos minerales junto con otros sulfuros, estos son difíciles de separar debido a su flotabilidad al resto de los sulfuros como la galena, estibinita lo cual afecta su separación de uno con otro [7, 8]. La flotabilidad de JMS respecto a la de la galena es más similar que la que muestra al mineral de estibinita [8].

La jamesonita que está presente en los concentrados de cobre de minerales de calcocita como impureza exhibe la misma característica de flotación que la estibinita ambas especies flotan tan solo con agente espumante [9]. La JMS tiene buena flotabilidad a pH neutro sin el empleo de colector, con solo espumante [10].

Se ha investigado previamente la flotación de jamesonita con el empleo de cinco extractantes tipo tanino de diferentes árboles, los resultados demostraron que el extracto de tanino de alerce (ETA) el extractante se obtiene de la corteza de estos árboles [11]. Este ETA mejora la flotación de Jamesonita, comparado con las pruebas sin el uso de ETA el grado de Sb y Pb incrementan de 13.1% y 14.8% a 17.6% y 19.9% respectivamente y el grado de zinc decrece de 9.1% a 6.5%. La recuperación de Sb y Pb fue de 84.5% con el ETA [11].

El ETA deprime no solo a la marmatita  $\text{FeZnS}$  sino también a la pirita, calcopirita, arsenopirita, calcita y cuarzo. Los otros extractos de tanino fueron Baya de laurel, Emblica, con porcentajes de separación del 55%, 51%, 52% y 65% respectivamente.

Se ha investigado además el comportamiento de la flotación de jamesonita con un promotor de flotación conocido como dietilditiocarbonato (DDTC) los resultados presentados indican que le da buena flotabilidad al mineral en un rango de pH de 2 a 13 [12]. Estableciendo además que la flotación de jamesonita es dependiente del potencial de pulpa. Mediante análisis por FTIR se concluyó que la especie hidrofóbica en mayor proporción es el dietilditiocarbonato de plomo [12].

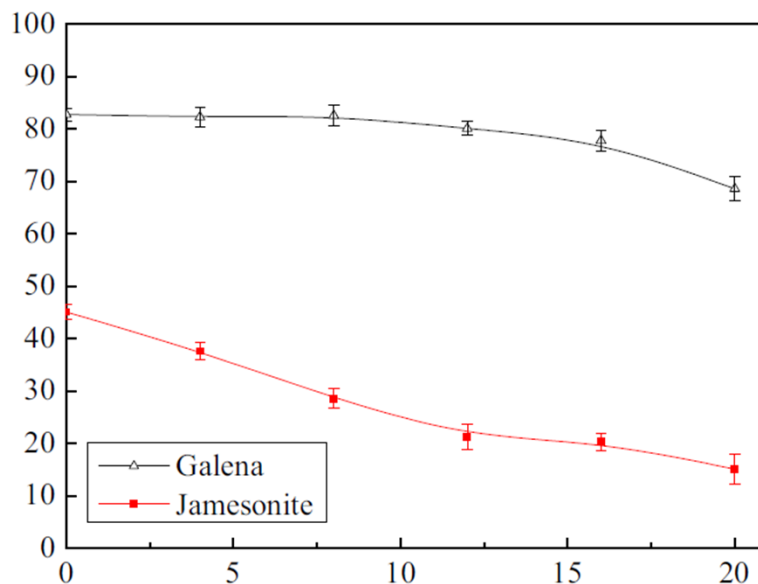
Durante la flotación uno de los minerales que compite por el colector es la marmatita  $\text{FeZnS}$  (esta contiene del 10% al 15% de hierro) además se ha evaluado el 2 aminotiofenol en la separación de marmatita y jamesonita encontrando que este colector tiene buena selectividad para separar selectivamente ambas especies [13].

El 2 aminotiofenol es considerado un compuesto tiolato arílico. Esta nueva molécula forma una estructura quelante con los sulfuros minerales. El colector 2 aminotiofenol tiene buena selectividad para la flotación de marmatita, los análisis de infrarrojo mostraron que la adsorción de este reactivo sobre jamesonita y marmatita son adsorción física y química respectivamente [13].

La jamesonita es un mineral que contiene antimonio Sb un 24 % atómico, Fe 4 %, Pb 16 % y S 56%, tiene buena flotabilidad a pH 5 similarmente a la estibinita, mientras que a pH neutro o alcalino la estibinita difícilmente responde al proceso de flotación [13]. Se ha visto que el cianuro de sodio NaCN o el carbonato deprimen a la estibinita, pero no sucede así con la jamesonita [14]. Debido a que la galena y la jamesonita tienen propiedades de flotación similares lo cual genera dificultades para lograr su separación eficiente de estos dos minerales por medio de flotación convencional.

Se ha efectuado el estudio para la evaluación del hipoclorito de calcio  $[Ca(ClO)_2]$  en la separación en sistemas altamente alcalinos, se encontró que el  $[Ca(ClO)_2]$  deprime a la jamesonita y esta acción no afecta a la flotación de galena, esto indica que el hipoclorito reduce la hidrofobicidad de la jamesonita [15].

El aumento de la dosificación de  $[Ca(ClO)_2]$  en mol/L incrementa la depresión del mineral y flota alrededor del 15% de jamesonita la figura II.2 ilustra el efecto del hipoclorito de calcio en la depresión de JMS esta disminución de la hidrofobicidad es a pH 11 [15].



*Figura II.2 Flotación de galena y jamesonita en función de la dosificación de hipoclorito de calcio  $[Ca(ClO)_2]$  a pH 11 y en presencia de colector dietil ditiocarbamato  $1.0 \times 10^{-4} M$  y espumante aceite terpénico  $6.0 \times 10^{-5} M$ .*

El análisis de infrarrojo de la jamesonita muestra que el DDTC promueve la oxidación de la superficie de jamesonita y esto incrementa el carácter hidrofílico del mineral, en tanto con la galena el sistema altamente alcalino y la presencia del hipoclorito de calcio no afecta la interacción entre la superficie de la galena y el DDTC lo cual le provee la hidrofobicidad suficiente para lograr la flotación de galena [15].

En la separación por flotación de los sulfuros minerales además de los depresores inorgánicos tradicionales usados como el cianuro de sodio (NaCN), la cal (CaO), el sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ), el sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ) y el dicromato de potasio entre algunas más se emplean también depresores orgánicos.

Actualmente han recibido mayor atención para investigar su influencia en la flotación y depresión de los sulfuros minerales debido a varios factores tales como a que existe una amplia variedad, fuentes de donde obtenerlos y su precio relativamente barato [16, 17]. Muchos sulfuros minerales pueden separarse mediante el uso de depresores orgánicos por ejemplo la dextrina estos son un grupo de oligosacáridos de poco peso molecular producidas por la hidrólisis del almidón no es tóxico reactivo que se usa para deprimir a la pirita [16, 17].

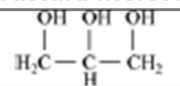
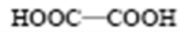
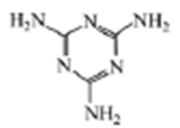
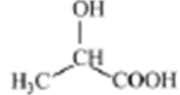
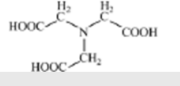
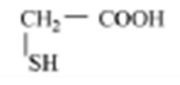
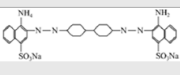

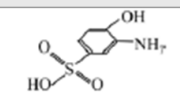
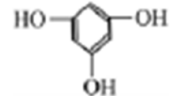
Otro ejemplo es el empleo de poliacrilato y un dispersante inorgánico como el Hexa-metafosfato de sodio los cuales incrementan la recuperación de sulfuros minerales plomo-zinc [18]. Por lo que a diferentes condiciones de pH la separación por flotación de jamesonita, marmatita y pirrotita puede efectuarse eficientemente con el uso de depresores orgánicos de bajo peso molecular como el mercapto orgánico depresor compuesto DMPS [19].

El DMPS contiene grupos funcionales  $-SH$  y  $SO_3^-$  y tienen buen efecto depresor de la pirrotita y deprimen intensamente a la Jamesonita. El reactivo ácido tioglicólico contiene grupos funcionales  $-COO^-$  y  $O=C-NH_2$  y tienen un efecto depresor en la arsenopirita, pero no sobre la marmatita. Los depresores orgánicos de bajo peso molecular pueden deprimir eficazmente a la jamesonita [20].

### **II.3 Depresores orgánicos.**

Previamente se ha investigado ampliamente el efecto de depresores orgánicos con diferentes grupos funcionales y estructuras, la tabla II.1, muestra los reactivos orgánicos probados y su grupo funcional [21].

Tabla II.1 Reactivos orgánicos con diferentes grupos funcionales, activadores y depresores de Jamesonita [21].

Depresor Orgánico	Grupo Funcional	Estructura Molecular
Glicerina	-OH	
Ácido Oxálico	-COOH	
Melocol	-NH <sub>2</sub>	
Ácido Láctico	-COOH -OH	
Ácido Nitrilotriacético	-COOH -NH <sub>2</sub>	
Ácido Tioglicólico	-COOH -SH	
Rojo Congo	Anillo de Benceno -NH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
4-Amino-hidroxibenceno	Anillo de Benceno -OH -NH <sub>2</sub>	
4-Aminobenzeno Ácido Sulfónico	Anillo de Benceno -OH -NH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H	
Acido Pirogálico	Anillo de Benceno -OH	

El efecto depresor de estos reactivos orgánicos sobre la jamesonita se muestra en la figura II.3, se discute que los compuestos orgánicos con solamente un grupo hidroxil, carboxil o amino en su estructura molecular no deprimen a la jamesonita [21] como el 4-aminobenzeno ácido sulfónico, la glicerina, ácido oxálico y melocol. Combinaciones de estos grupos

funcionales tampoco pueden incrementar la habilidad depresora tales como el ácido láctico y el ácido nitrilo-tri-acético [21].

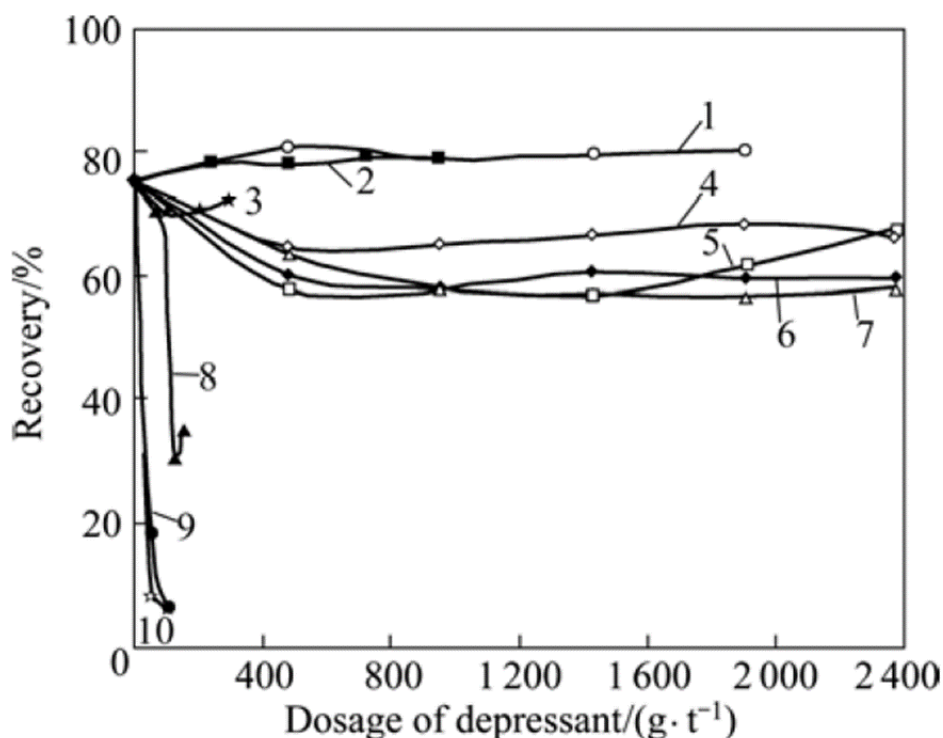


Figura III.3 Efecto de la dosificación del depresor en la recuperación de Jamesonita. 1) ácido láctico, 2) ácido tioglicólico, 3) 4-aminobenceno ácido sulfónico, 4) glicerina, 5) ácido oxálico, 6) ácido nitrilo tri acético, 7) melocol, 8) rojo Congo, 9) 4- amino hidroxibenceno, 10) ácido pirogálico [21].

El ácido tioglicólico contiene grupos funcionales reductivos (-SH) y este tiene buen desempeño como reactivo depresor. La presencia de anillos de benceno en la molécula puede incrementar el desempeño de la depresión. Por ejemplo, la jamesonita puede deprimirse por reactivos como el rojo Congo, el 4 amino-hidroxibenceno y el ácido pirogálico.

Los resultados encontrados en las pruebas de flotación realizadas en presencia de depresores orgánicos conteniendo los grupos funcionales sulfhidrilos y anillo de benceno tienen mejores efectos depresores de jamesonita [21]. Los compuestos orgánicos con un solo grupo funcional hidroxil (-OH), carboxil (-COOH) o amino (-NH<sub>2</sub>) en la molécula son ineficientes

para deprimir a la jamesonita, aun con combinaciones de estos grupos funcionales no logran deprimir a este mineral como muestra lo reportado en la literatura a través de la figura II.3.

## **II.4 Depresores inorgánicos.**

En pruebas de flotación para la separación de galena de una mezcla de fases conteniendo jamesonita o concentrados de plomo se ha determinado que el uso de 500 g/ton de hipoclorito de calcio y cal (CaO) son depresores de jamesonita [22].

Otro problema de separación es la flotación selectiva de jamesonita de marmatita, este proceso es difícil debido a la respuesta similar de adsorción de colectores tradicionales como los xantatos [23]. El autor indica que para mejorar la selectividad del colector y su implementación en el sistema de flotación debe emplearse como colector para la separación de jamesonita de marmatita un compuesto fosfatado (CF) [23].

Las pruebas de flotación realizadas revelaron que, comparado con el colector más ampliamente usado (xantato butílico) el CF tiene las ventajas de más baja dosificación y mayor selectividad en condiciones de pulpa débilmente ácidas, en las condiciones óptimas de flotación se obtiene un concentrado grado de Pb del 31.54% y 6.93% de Zn y la recuperación del 89.87 % de Pb y 12.3 % de Zn [23].

Los autores en sus pruebas realizadas con el mineral concentrado conteniendo jamesonita y marmatita encontraron que el aumento del pH en presencia de 10 mg/L de espumante y 10 mg/L de xantato isobutilico disminuye el % de recuperación tanto de jamesonita como de la marmatita como se observa en la figura II.4 a) [23].

En tanto el aumento del pH de 2 a 12 en presencia de 10 mg/L del compuesto fosfatado y con 10 mg/L de espumante deprimen sustancialmente la marmatita siendo su flotación menor al 10 % w/w en tanto la jamesonita flota eficientemente 98 % de recuperación hasta un pH de alrededor de 6, mayores valores de pH decrecen la recuperación de jamesonita figura II.4 b)



[23]. En pruebas realizadas a pH constante de 8 y en presencia de xantato butílico de potasio en diferentes dosificaciones la marmatita tiende a aumentar su recuperación similarmente la jamesonita excepto que para el primero el % de recuperación máxima es de 36% mientras que para el segundo el % de recuperación es del 90 % máximo, dosificaciones mayores al 10 mg/L deprimen la flotación de jamesonita figura II.4 c).

En tanto en pruebas de flotación realizadas a pH 5.5 y en presencia de 10 mg/L de espumante y variando la concentración de CF la marmatita prácticamente no flota obteniendo % de recuperación menor al 8% mientras que concentraciones mayores de 10 mg/L del CF reduce el % de recuperación de jamesonita como se observa en la figura II.4 d) [23].

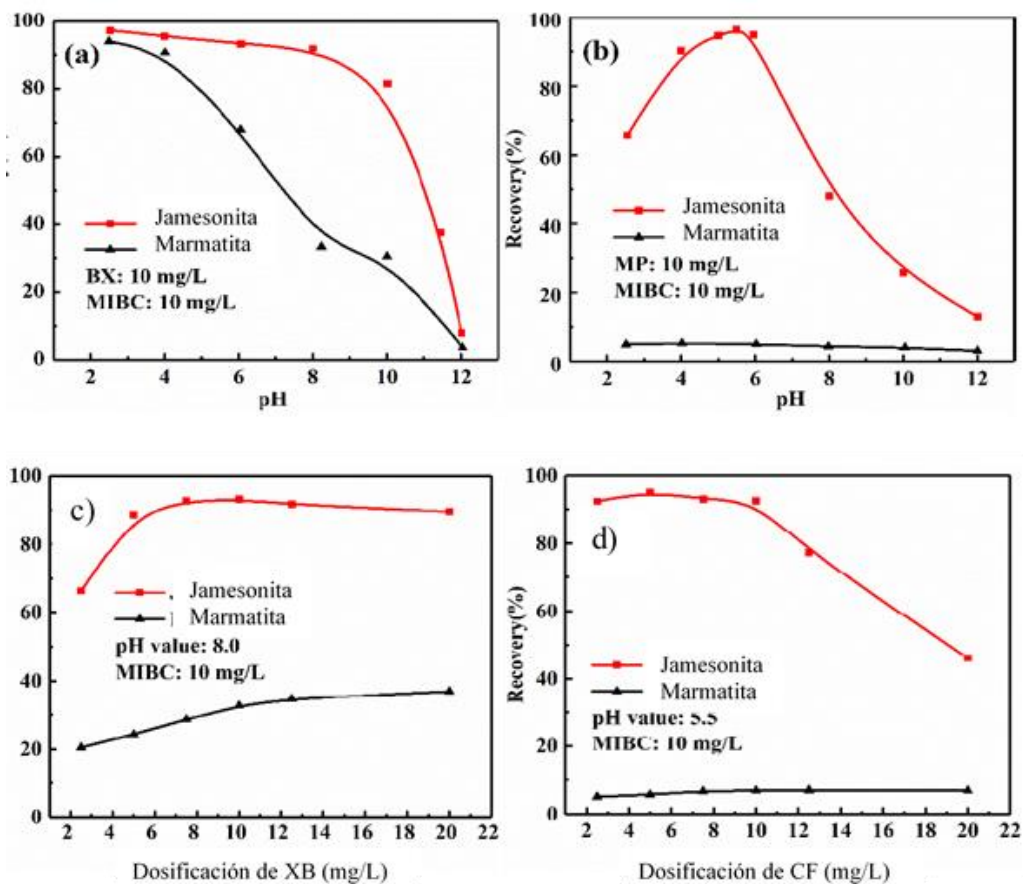


Figura II.4 Influencia del pH en la recuperación de jamesonita y marmatita empleando a), con xantato butílico 10 mg/L XB b), con 10 mg/L de compuesto fosfatado (CF) y Efecto de la dosificación de XB c) y variando la concentración de CF d) [23].

## II.5 Estudios previos de FTIR de jamesonita.

Para verificar la absorción de diferentes colectores a la superficie de jamesonita se ha empleado la técnica de FTIR, primero los autores analizan por FTIR el DDCT de plomo independientemente a las pruebas de flotación. En la figura II.5 solamente se muestra la región de  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , zona donde se encuentran las principales vibraciones de los grupos funcionales de las moléculas del DDCT.

En la figura II.6 Se presenta el espectro de FTIR de la adsorción del DDCT sobre la jamesonita a pH 7.0. Se observa que las bandas características del DDCT de Pb están en alrededor de  $775$ ,  $839$ ,  $900$ ,  $981$ ,  $1071$ ,  $1138$ ,  $1200$ ,  $1270$ ,  $1351$ ,  $1421$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  demostrando que la especie hidrofóbica dominante en la superficie de la JMS es el DDCT de plomo [12, 24].

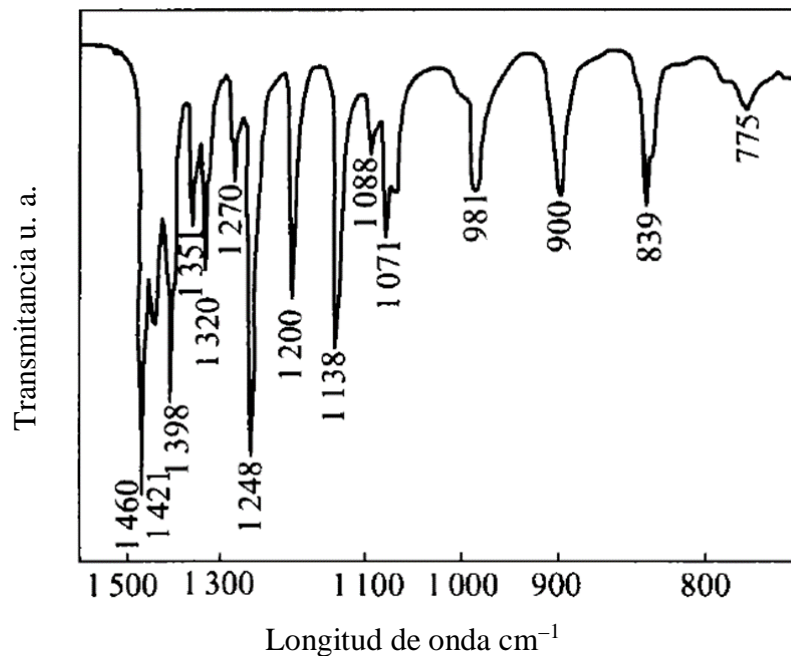
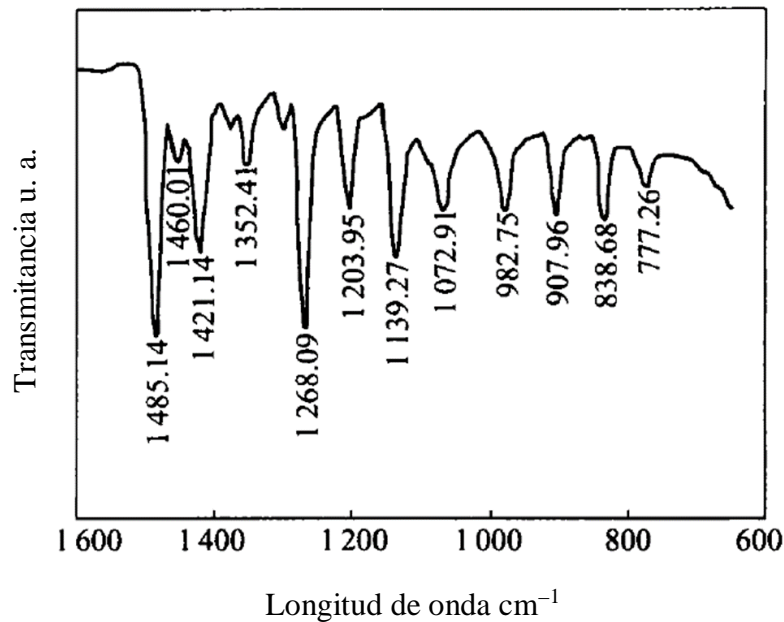


Figura II.5 Espectro de FTIR del dietiltiocarbamato de plomo [12, 24].



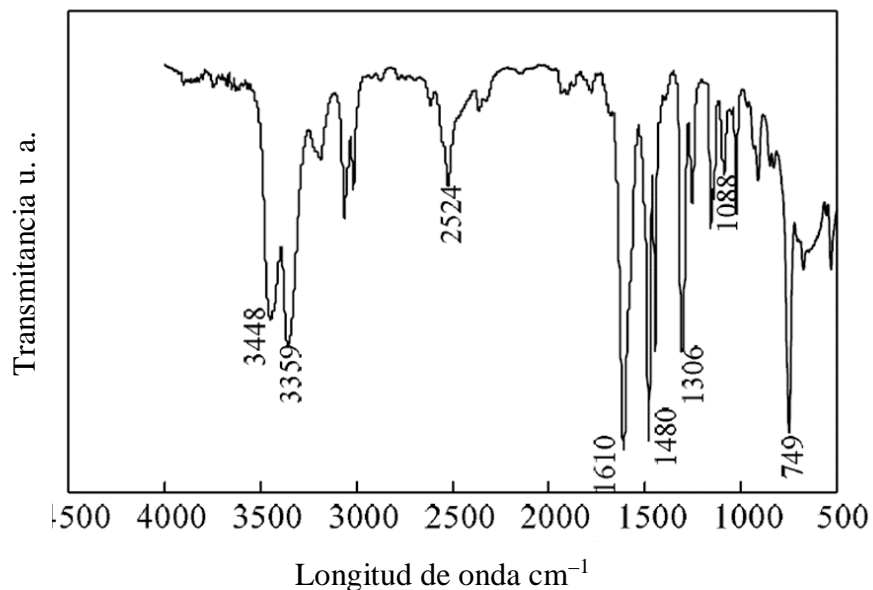
*Figura II.6 Espectro FTIR de la adsorción del DDCT sobre jamesonita pH 7, [DDCT]  $5 \times 10^{-3}$  M, potencial 385 mV [24].*

Los autores además analizaron mediante espectros FTIR el efecto del potencial de pulpa a pH 8.8 indicando que independientemente del potencial la especie adsorbida y formada en la superficie de jamesonita es el DDCT de plomo en un rango de 480 a 680 mV, señalando que la intensidad de las señales de adsorción del DDCT de Pb disminuyen con el incremento del potencial de pulpa.

En otra investigación se empleó el 2 aminotiofenol como colector de marmatita en la flotación selectiva de un mineral conteniendo jamesonita para demostrar la buena selectividad de este colector por la marmatita se realizaron análisis de FTIR para determinar el mecanismo de adsorción sobre marmatita. Los resultados indican que la adsorción del 2 aminotiofenol sobre la marmatita y la JMS es por adsorción química y física respectivamente los cuales son representativos de los resultados de flotación [13].

El espectro de IR del 2 aminotiofenol se muestra en la figura II.7, esta muestra las vibraciones de estiramiento en  $2524 \text{ cm}^{-1}$  y  $1088$  correspondientes a  $-\text{SH}$  y  $-\text{CS}$  respectivamente, el pico de absorción en  $1306 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces  $-\text{CN}$  con vibración de estiramiento. Los

enlaces  $-C=C-$  se encuentran en las posiciones de  $1610$  y  $1480\text{ cm}^{-1}$ . En  $3448\text{ cm}^{-1}$  se tiene un enlace de vibración de estiramiento correspondiente al enlace  $-NH$  figura II.7 [13].



*Figura II.7 Espectro de IR del reactivo 2 aminotiofenol.*

En lo que respecta a los espectros de IR de jamesonita antes y después de la interacción con el colector los autores publican la figura II.8 en la cual se presentan los picos característicos del 2 aminotiofenol en  $2524$ ,  $1607$ ,  $1477$ ,  $1306$  y  $1088\text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento de los picos del enlace  $-C=C-$  indican que ocurre la adsorción química del colector sobre la jamesonita. Los picos que representan a los enlaces  $-CH$  o  $-CS^{-2}$  no se desplazan por lo que la interacción del reactivo con el mineral es principalmente una adsorción física [13].

Junto a esto se ha investigado la separación de galena de un concentrado conteniendo jamesonita con un colector nombrado H. De las pruebas de flotación los autores reportan un grado de concentrado de galena del 72% y una recuperación de Pb del 50.9 %, en tanto para la JMS solo se obtuvo el 10.89 % de recuperación de fase [22, 25].

El análisis de IR de las muestras donde se obtuvieron los mejores resultados indica que el colector H se adsorbe sobre la superficie de galena y reacciona con  $Pb^{2+}$  para generar una sal hidrofóbica, y aunque no es evidente se observó un fenómeno de adsorción del colector sobre

la JMS situación descrita por el autor, la figura II.9 muestra el espectro de IR del colector H. Las longitudes de onda en  $2978\text{ cm}^{-1}$  y  $2863\text{ cm}^{-1}$  son de la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica de los enlaces  $\text{CH}_3^-$ . En  $2926\text{ cm}^{-1}$  se tiene una vibración de estiramiento simétrica inducida por enlaces  $\text{CH}_2^-$  [22, 25].

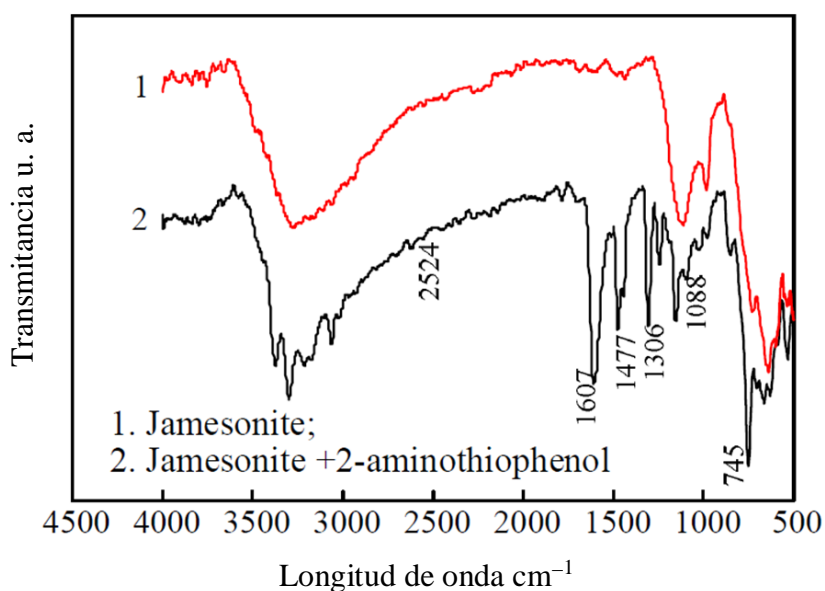


Figura II.8 Espectro de IR del mineral de jamesonita sin y con colector 2-aminotiofenol [25].

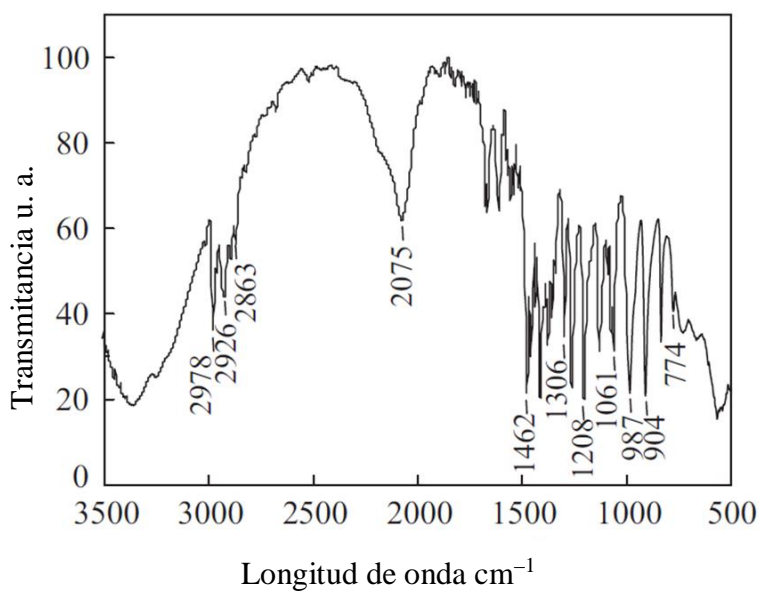


Figura II.9 Espectro de FTIR del colector nombrado como H [22, 25].

Los números de longitud de onda de adsorción de los enlaces C=S cubre un amplio rango, cuando el N se combina con C=S se tendrá un fuerte pico de adsorción característico en un rango de  $700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  [22, 25]. Los picos característicos de adsorción de los grupos N-C=S se encuentran en alrededor de  $1523 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1396 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1283 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1604 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1102 \text{ cm}^{-1}$ ,  $835 \text{ cm}^{-1}$  y  $775 \text{ cm}^{-1}$ .

Conociendo el espectro de IR del colector usado se combinó con el mineral de JMS y se analizó vía FTIR. La figura II.10 muestra el espectro IR de la JMS sin y con colector. Los picos en alrededor de  $988.23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $538 \text{ cm}^{-1}$  y  $630 \text{ cm}^{-1}$  son los picos característicos de la jamesonita. Aunque la banda de adsorción en  $1173 \text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración de estiramiento del enlace C-N es muy tenue. En comparación con un mineral de galena el colector H se adsorbe más fuertemente a la galena que a la jamesonita [22].

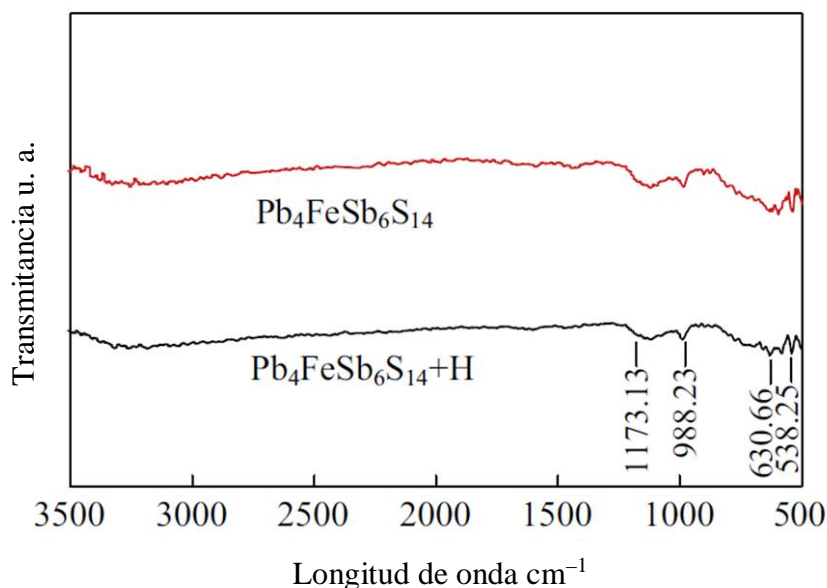


Figura II.10 Espectro de FTIR del mineral de jamesonita sin y colector como H [22, 25].

Similarmente se abordó el estudio de la separación de galena de un concentrado conteniendo jamesonita en sistemas alcalinos y usando hipoclorito de calcio este, deprime al mineral debido a la disminución de la hidrofobicidad. Los análisis de FTIR obtenidos por estos autores se muestran en la figura II.11 indicando que después de la interacción con el colector

dietil ditiocarbamato (DDCT) y con hipoclorito a pH natural se presentan algunos picos característicos de esta adsorción ubicados en 1485, 1421, 1270, 1201, 981 y 903  $\text{cm}^{-1}$ .

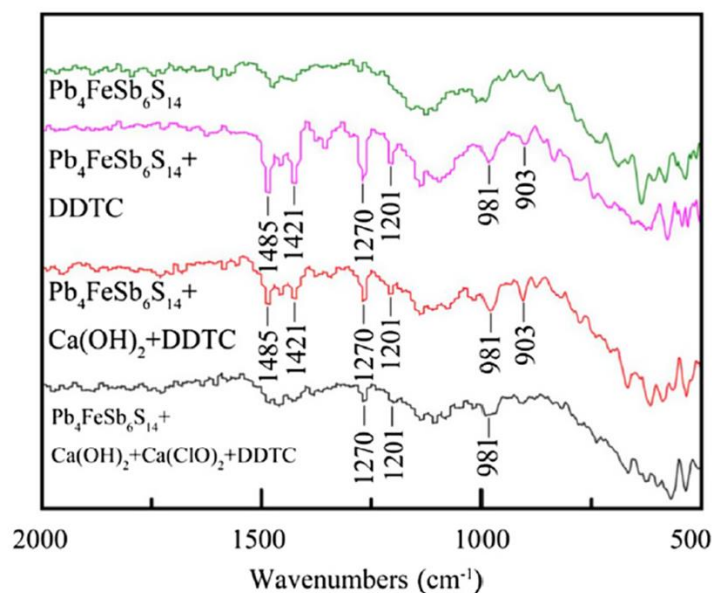


Figura II.11 Espectros de IR de jamesonita  $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ .  $[\text{DDCT}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Ca}(\text{ClO})_2] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  [26].

El pico en  $1485 \text{ cm}^{-1}$  es característico del grupo R-N-C=S. Mientras que las bandas de absorción en  $1421$ ,  $1270$  y  $981 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al plano de vibración de estiramiento del enlace -CSS- [15, 26]. La señal en  $1201 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al doble enlace C=S del DDCT y el pico en  $903 \text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de enlaces C-H. Estos espectros indican la adsorción química del DDCT sobre la superficie de jamesonita en presencia,  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [15, 26].

De los espectros de FTIR se encontró que la intensidad de los picos disminuye debido al pH alcalino es decir la interacción del DDCT y la superficie de la jamesonita se inhibe en condiciones altamente alcalinas [15, 26], los picos característicos de los grupos R-N-C-S y -CSS- ubicados en  $1485$ ,  $14421$  y  $903 \text{ cm}^{-1}$  desaparecen mientras que el pico en  $1270 \text{ cm}^{-1}$  disminuye de intensidad [26].

Este fenómeno sugiere que la interacción entre el DDCT y la jamesonita se ve significativamente afectada por la adición de  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  en sistemas altamente alcalinos los resultados del análisis de FTIR son consistentes con los datos de las pruebas de flotación [15, 26].

En otro trabajo se buscó separar jamesonita de un mineral de cobre deprimiendo a la JMS con “guar gum” o goma guar (GG), esta es un polisacárido soluble en agua usado en la industria alimentaria, se usa como agente espesante. Mediante la técnica de FTIR se estudió el mecanismo de interacción entre los minerales y la goma de “Guar”. La separación de calcopirita de JMS o bien la depresión de esta última se consigue con solo 2.5 mg/L, 10 mg/L de colector, 10 mg/L de MIBC como espumante logrando un grado de recuperación del 85.12%. El análisis de FTIR realizado revela que la depresión de la JMS se debe a la química absorción entre la GG y la JMS en tanto con la calcopirita está química absorción es débil [27, 28, 29].

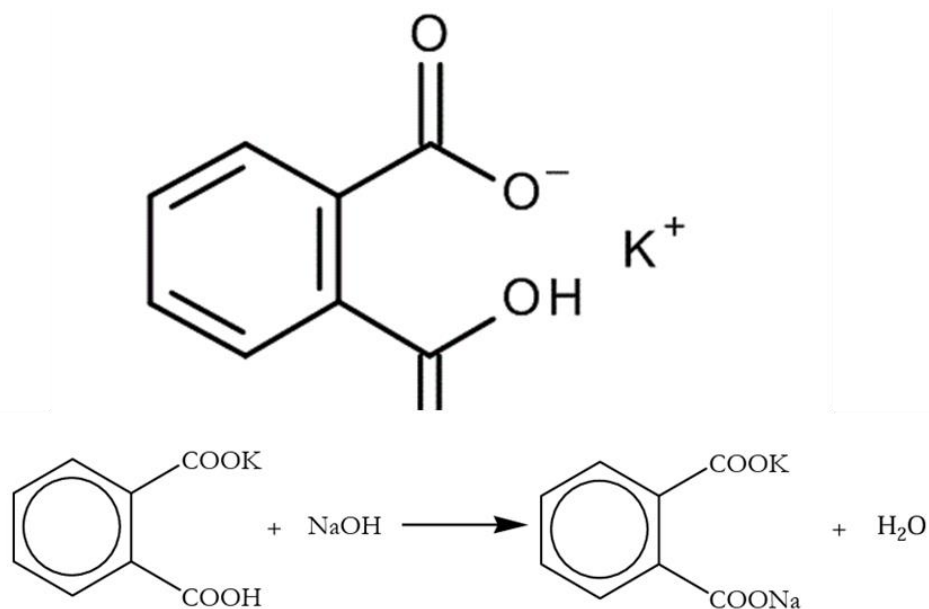
## II.6 El Biftalato de potasio.

También conocido como el hidrógenoftalato de potasio o biftalato de potasio (BFT) de fórmula  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ . Es una sal con un hidrógeno ligeramente ácido, es un sólido estable al aire, no es higroscópico y es usado en la valoración de una base. En el agua el (BFT) se disocia dando el catión  $\text{K}^+$  y el anión hidrógeno ftalato ( $\text{HP}^-$ ), como ácido débil el  $\text{HP}^-$  reacciona reversiblemente con agua para dar hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) y iones ftalato ( $\text{P}^{2-}$ ). Rx 7 [30].



El BfT es un sólido blanco soluble en agua de densidad  $1.636 \text{ g/cm}^3$ . También puede expresarse como  $\text{HOCO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOK}$  de peso molecular  $204.22 \text{ g/mol}$  llamado como sal mono potásica del ácido 1, 2 bencendicarboxílico, también como ftalato ácido de potasio, ftalato de potasio e hidrógeno, sal potásica del ácido ftálico. De fórmula estructural mostrada en la figura II.12 [30].



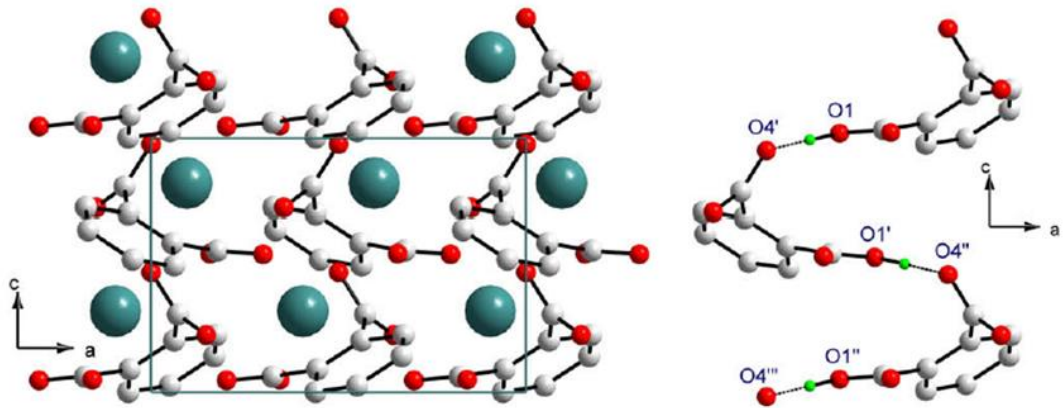


*Figura II.12 Molécula de biftalato de potasio [30].*

El 1, 2 bencenodicarboxilo es un ácido que contiene dos isómeros el ácido isoftálico y el tereftálico, se usa en pinturas y lacas, producción de resinas alquídicas, en la fabricación de colorantes ftalocianina, producción de resinas de poliésteres saturados [31].

Además, tiene un amplio rango de aplicaciones en muchos campos de la investigación, comúnmente usado como estándar primero en la titulación ácido-base y para la calibración de pH metros, en monocromadores y analizadores en el campo de la espectroscopia de rayos x y para moduladores electrópticos adicionalmente es empleado como sustrato para la deposición de delgadas películas de materiales ópticos no lineales orgánicos [31].

El biftalato de potasio cristaliza en una estructura ortorrómbica,  $a = 9.546 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.201 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.405 \text{ \AA}$  con cuatro fórmulas unitarias en la celda unitaria exhibe enlaces de hidrógeno intermoleculares largos y cortos O - H - O ( $2.528 \text{ \AA}$ ) que une a las moléculas vecinas de ftalato de hidrógeno en cadenas zig zag. Ver figura II.13 [31].



*Figura II.13 Fórmula estructural del biftalato de potasio [31].*

La cual muestra la estructura del biftalato proyectada en el plano ac del lado izquierdo iones ftalatos unidos en una cadena en zigzag mediante enlaces cortos de hidrógeno O – H – O. Las esferas azules representan los átomos de potasio, las rojas átomos de oxígeno y los grises son átomos de carbono. Los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad [30].

El biftalato es una sal semi orgánica de fórmula química también expresada como  $K(C_6H_4COOHCOO)$  llamado ftalato ácido de potasio es un cristal iónico molecular usado en espectroscopia de rayos x como analizador [31]. Los materiales inorgánicos tienen propiedades contrarias a los orgánicos, las buenas características o cualidades de los cristales orgánicos e inorgánicos dando origen a los cristales semiorganicos con altas propiedades ópticas no lineales. Los cristales de ftalatos ácidos de metales alcalinos tienen enlaces covalentes, iónicos de Van der Waals y enlaces de hidrógeno intermoleculares [32].

## Capítulo III Experimentación.

### III.1 Materiales y Equipo.

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento de la flotación de jamesonita (JMS)  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  en presencia de biftalato de potasio y ácido tánico se empleó un mineral de aspecto macroscópico constituido de una sola fase de JMS proveniente de la mina El Carrizal ubicada en Zimapán, Hidalgo, México.

El mineral constituido de una sola pieza de tamaño de 10 cm por 7 cm de sección se procesó en una trituradora de quijada de laboratorio y se pulverizó en un mortero de ágata automático marca Lavallab modelo pulverisette 2 hasta un tamaño fino. Las partículas obtenidas en el pulverizado se tamizaron en húmedo usando una serie de tamices Tyler de las mallas 400, 325, 270, 200 y 170 ( $37\ \mu\text{m}$ ,  $45\ \mu\text{m}$ ,  $53\ \mu\text{m}$ ,  $75\ \mu\text{m}$ , y  $90\ \mu\text{m}$ ) obteniendo además partículas menores a  $37\ \mu\text{m}$  (<400 mallas).

Las partículas en mayor proporción <37 mm se usaron para el estudio de la flotación, previamente se lavaron con solución de etilendiamina tetra ácido (EDTA) 0.01 M por triplicado, posteriormente las partículas se enjuagaron copiosamente con abundante agua y finalmente con agua destilada se secaron a temperatura ambiente y se caracterizaron por DRX, MEB EDS y FTIR.

El tamaño de partícula se determinó en un equipo marca Beckman Coulter modelo LSI3320 el cual analiza el tamaño mediante difracción láser. Para corroborar las fases mineralógicas mayoritarias, se empleó un difractómetro marca Bruker modelo D8 con radiación  $\text{CuK}_\alpha\lambda=1.5406\ \text{Å}$  y un voltaje de Kv, una intensidad de 20 mA, velocidad de barrido 2 theta ( $2\Theta$ ) de  $2^\circ$  contador de Centelleo con un haz de barrido de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ , un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de paso de 0.6 segundos.

Las partículas se caracterizaron morfológicamente y semicuantitativamente en su composición química en un microscopio electrónico de barrido en conjunto con microanálisis por energía dispersiva con sus siglas en inglés (EDS) marca Jeol, modelo IT300.

El mineral de JMS fresco y algunas de las muestras obtenidas en la flotación se analizaron mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para determinar las posibles especies con enlace covalente presentes en la superficie del mineral previo a la flotación y después de esta, especies como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, entre otros que pudieran formarse en la última capa atómica del mineral. El análisis FTIR se efectuó usando una pastilla preparada con bromuro de potasio KBr 0.3 g y 0.01 g de muestra, ambos mezclados y comprimidos en una prensa a 40 PSI de presión, esta se colocó en el porta muestra del equipo y se analizó.

Para todas las pruebas de flotación se empleó agua destilada y reactivos químicos analíticos los cuales se muestran en la tabla III.1. Para llevar a cabo el estudio de efecto del biftalato de potasio y del ácido tánico en la flotación de jamesonita se empleó una celda de flotación de laboratorio auto aireada marca Denver de acero inoxidable de capacidad de 1 litro figura III.1, un difusor y un impulsor ambos de polipropileno ubicados en el fondo de la celda, este último gira a una velocidad de 1200 RPM.

Durante todas las pruebas se monitoreo y registro el pH (potencial de iones hidrógeno)  $[H^+]$ , el potencial de óxido reducción con sus siglas en inglés ORP (oxide reduction potencial) usando un electrodo de filamento de platino con solución interna de yoduro de potasio IK al 3 M, al valor medido se le añadió un potencial de + 242 mV para referir el ORP a potencial de pulpa respecto al electrodo estándar de hidrógeno (EEH) o bien con sus siglas en inglés SHE (standar hydrogen electrode). Ambas características se midieron con un potenciómetro marca thermo scientific orion tristar.

Además, se midió y registró la conductividad eléctrica expresada en micro siemens por cm  $\mu S/cm$  usando un conductímetro Hach modelo HQ14D.

Para medir la proporción del espumante acuoso se usó una micropipeta de 10 – 100  $\mu\text{L}$  (microlitros) marca Cole Parmer, para el pesado cada uno de los reactivos y de los recipientes para coleccionar el concentrado se empleó una balanza analítica de precisión marca Ohaus.



*III. 1 Celda de Flotación de laboratorio Marca Denver*

### **III.2 Desarrollo experimental.**

Para cada una de las pruebas realizadas para evaluar el efecto del pH, la concentración del biftalato de potasio y del ácido tánico de manera individual en la flotación sin colector del mineral de jamesonita  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ , se usó 1 litro de agua destilada, 60 mg/L (PPM) de espumante MIBC y 8 gramos de mineral  $< 37 \mu\text{m}$  agregados a la celda en este orden registrando en cada modificación química de la pulpa el pH, el ORP y la conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) K esta etapa se denomina acondicionamiento de la pulpa de flotación después se adiciona el reactivo modificador el cual en algunos minerales p.e. la pirita puede ser depresor y en otros tener efecto contrario, estos modificadores de superficie probados en

este trabajo son el biftalato de potasio (BfT) y el ácido tánico (AT), la adición de estos reactivos acidifica la pulpa.

Posteriormente se modifica el pH generalmente a valores alcalinos neutros o ligeramente ácidos (pH 6.0) empleando NaOH 0.1 M, cabe mencionar que el BfT y el AT disminuyen el pH a valores alrededor de 4.3. Acondicionando el pH de análisis ya sea en 6.0, 7.0, 9.0 u 11.0 y se inicia la prueba de flotación.

El tiempo máximo de flotación evaluado fue 10 minutos colectando el concentrado en 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos. En general para todas las pruebas, quince segundos antes del tiempo de colección se abrió la válvula de entrada de aire responsable junto con el giro del impulsor de la formación de burbujas de aire, las cuales en su movimiento ascendente colectan las partículas hidrofóbicas. El difusor tiene la función de distribuir las burbujas y las partículas homogéneamente en la celda de flotación, las partículas concentradas en la cama de espuma en la parte superior de la celda se ayudaron a derramar usando una sección de hule.

La pulpa húmeda colectada en cada tiempo de flotación se recibió en recipientes de plástico previamente pesados, esta pulpa se dejó secar a temperatura ambiente y una vez seca se pesó en la balanza analítica y por diferencia de pesos al tener una sola fase mineral en la celda de flotación se obtuvo el porcentaje de sólidos flotados usando la ecuación Rx 8.

$$\% \frac{w}{w} = \frac{Rp - Rv}{P} * 100 \quad \text{Rx. 8}$$

Donde el % w/w es el porcentaje en peso del mineral flotado, Rp es el peso en gramos del recipiente con partículas flotadas, Rv es el peso del recipiente vacío, P es la cantidad en gramos de mineral usado en cada prueba (8 gramos) y 100 para expresarlo en porcentaje para graficar el avance de la flotación se emplearon los porcentajes acumulativos.

Algunas de las partículas recuperadas de los recipientes se analizaron vía FTIR para conocer su especiación superficial para relacionar está con el éxito o fracaso de la flotación.

## Capítulo IV Resultados y Discusión.

### IV.1 Caracterización de jamesonita.

El mineral empleado para las pruebas de flotación se caracterizó, La figura IV.1 muestra el espectro de difracción de rayos X de la jamesonita (JMS) pulverizada, se observa que consta de una sola fase cristalina mayoritaria de JMS  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$  representada por el PDF 96-901-2801, tiene una estructura cristalina monoclinica.

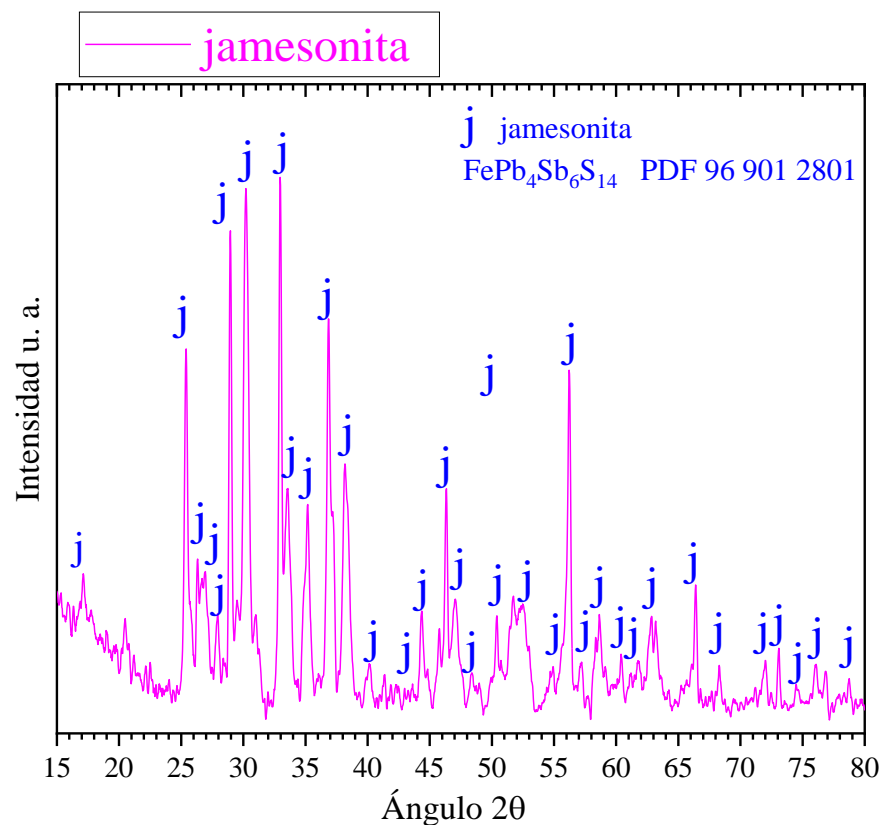
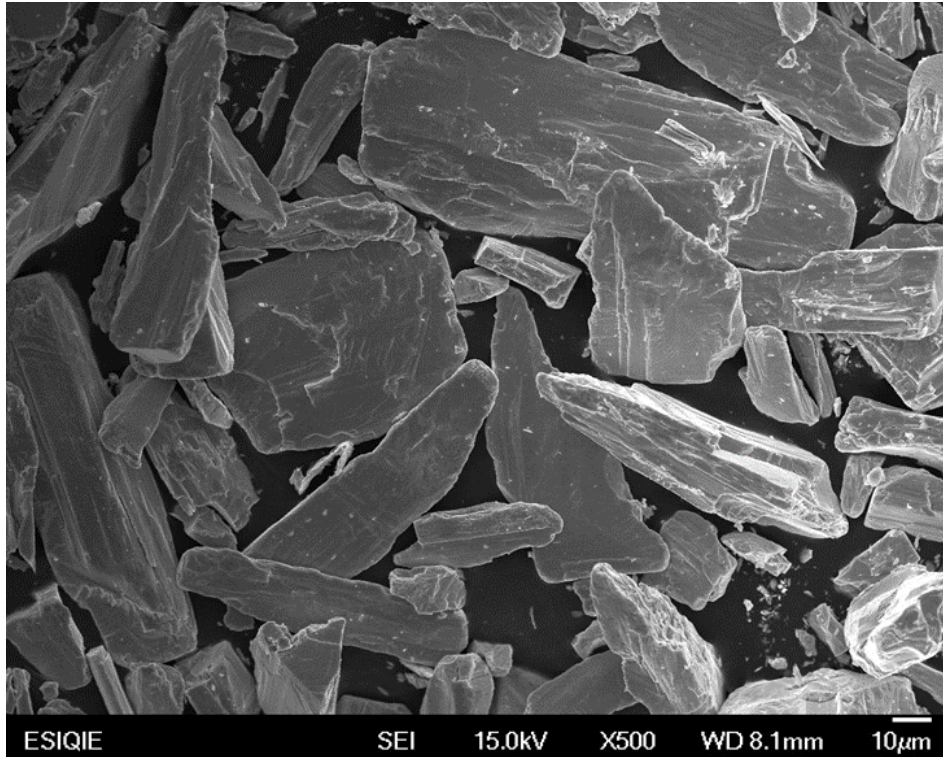


Figura IV.1 Espectro de difracción de rayos X (DRX) de Jamesonita.

La morfología del mineral de (JMS) analizada por MEB se presenta en la figura IV.2 la cual nos muestra una imagen general de partículas con una amplificación de 500x. La jamesonita es un sulfoantimoniuro de plomo y hierro y está formada por un hábito acicular o masivo fibroso, la micrografía muestra partículas alargadas con bordes lisos y angulares de dureza

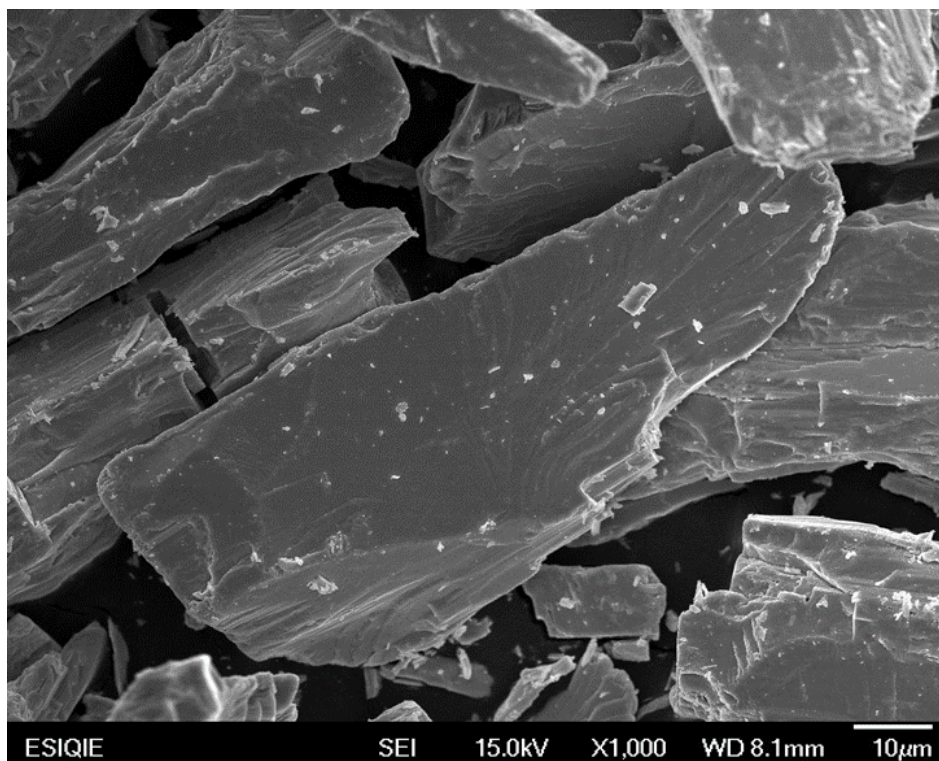
2.5 en la escala de Mohs, la JMS es una de las principales menas de plomo que flota junto con los sulfuros de plomo y galena.



*Figura IV.2 Imagen de MEB de las partículas de Jamesonita. Vista general 500X.*

La figura IV.3 muestra una micrografía de MEB de una partícula de JMS ( $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ), se observa a mayor detalle el hábito acicular del mineral compactado en forma de partículas alargadas de bordes reducidos y superficies amplias y planas en las partículas más grandes, en tanto en las pequeñas que son partículas aciculares fracturadas se mantienen con la apariencia fibrosa propia de la estructura cristalina, la imagen representa una ampliificación de 1000X, la partícula en análisis tiene una dimensión de 8.5 micras a lo largo, 2.25 micras de ancho.





*Figura IV.3 Imagen de MEB de una partícula de Jamesonita. Vista a detalle 1000X.*

La figura IV.4 muestra una micrografía de MEB de partículas de JMS se observa numerosas partículas de morfología acicular, en esta sección, se le aplicó un mapeo de distribución elemental y un microanálisis químico semicuantitativo se observa la distribución de los principales elementos azufre (S), plomo (Pb), antimonio Sb) y hierro (Fe) y sus composiciones químicas semicuantitativas.

De este se tiene que el % w/w de S° en la muestra es 21.68 % muy similar al estequiométrico de la fórmula química del mineral siendo este 21.74 %. En cuestión del plomo en la muestra es del 36.33 % significativamente menor al de la fórmula 40.15 %. El antimonio en la muestra es 34.5 % muy similar al de la fórmula 35.4 % y el hierro es 3.14 % y la estequiométrica está en 2.7 %. Esto indica que el mineral es pobre en plomo,

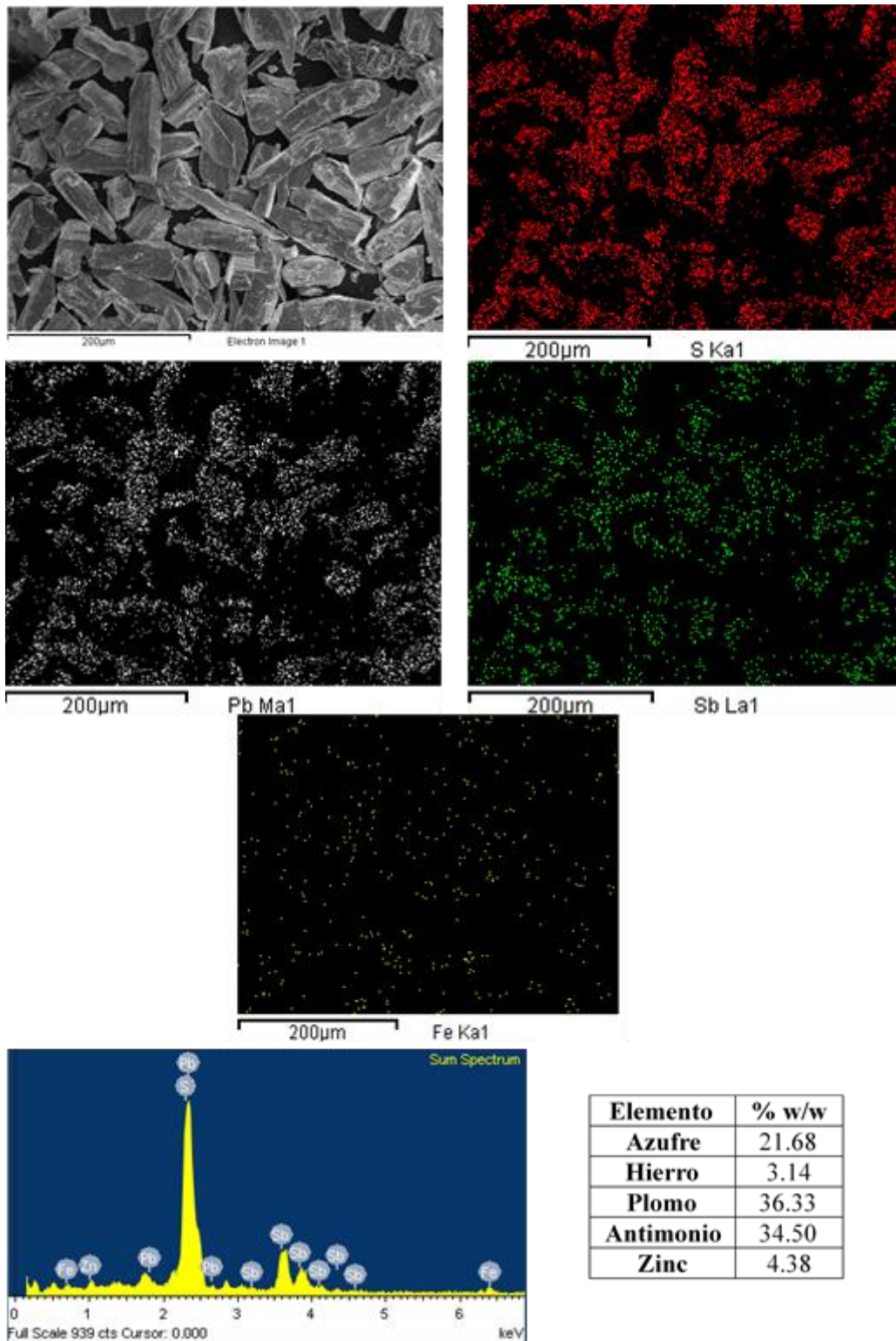


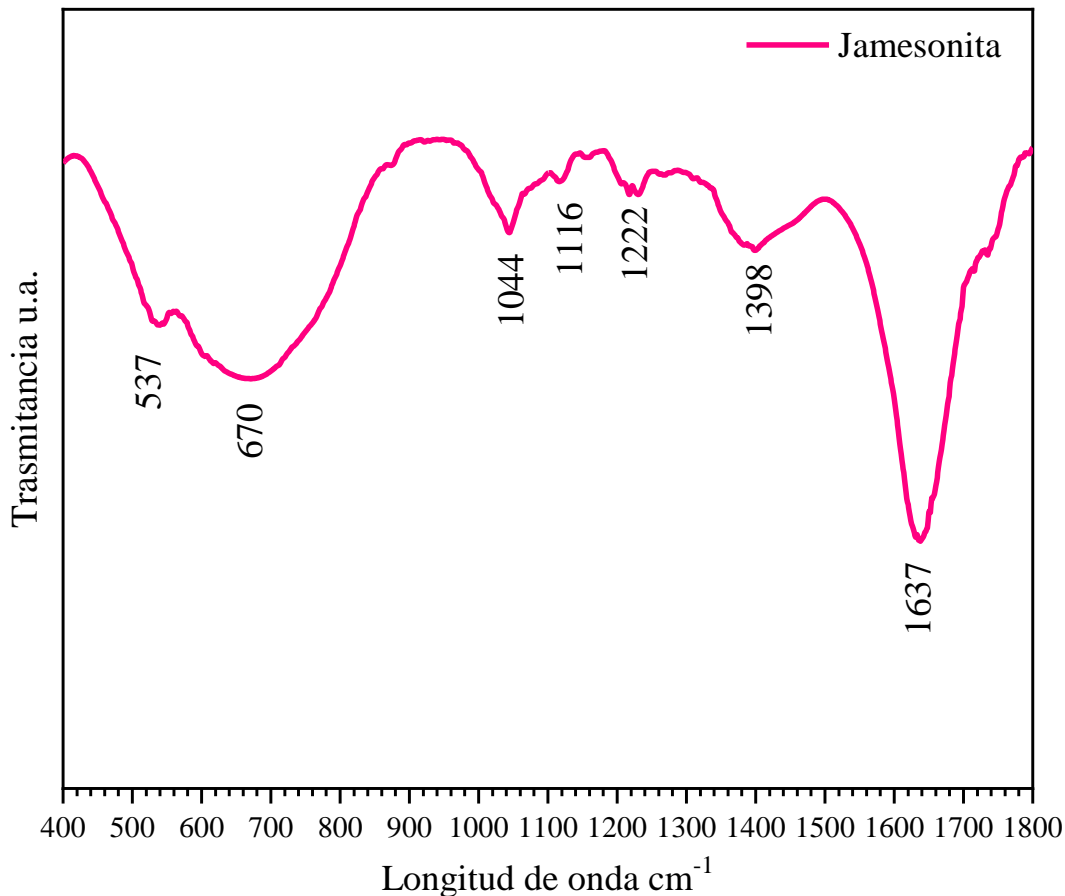
Figura IV.4 Micrografía de MEB, mapeo elemental del mineral de jamesonita con electrones retro dispersados, espectro de EDS y microanálisis semicuantitativo.

No obstante, el elemental más abundante en el mineral es el plomo 36.33 % w/w razón por la cual se considera una mena de plomo, sin embargo, el alto contenidos de antimonio (Sb) penaliza la venta del concentrado, la JMS se procesa vía pirometalúrgica, durante la fusión el Sb puede reaccionar con la atmósfera oxidante y formar óxidos los cuales además pueden volatilizar.

El alto porcentaje de azufre 21.68 % w/w le da preferente hidrofobicidad natural al mineral por efecto de la ruptura de enlaces superficiales del azufre con los metales que lo acompañan quedando estos libres o expuestos en la superficie en la última capa atómica molecular y siendo factible su absorción a las burbujas de aire. Se tienen elementos como el hierro (Fe) y Zinc (Zn) en bajos porcentajes 3.14 % w/w y 4.38 % w/w respectivamente estos elementos se encuentran en forma de soluciones sólidas sustitucionales en el mineral.

Es decir, tanto el Fe, como el Zn sustituyen átomos de Pb y se encuentran presentes formando su estructura cristalina del mineral. De hecho. Es decir, en base al análisis elemental semicuantitativo y como un primer acercamiento el mineral empleado en la flotación de jamesonita tiene menos antimonio y plomo respecto a una JMS pura, contiene un % similar de azufre lo cual le provee mayor hidrofobicidad superficial por la influencia de los enlaces superficiales rotos del azufre con sus metales.

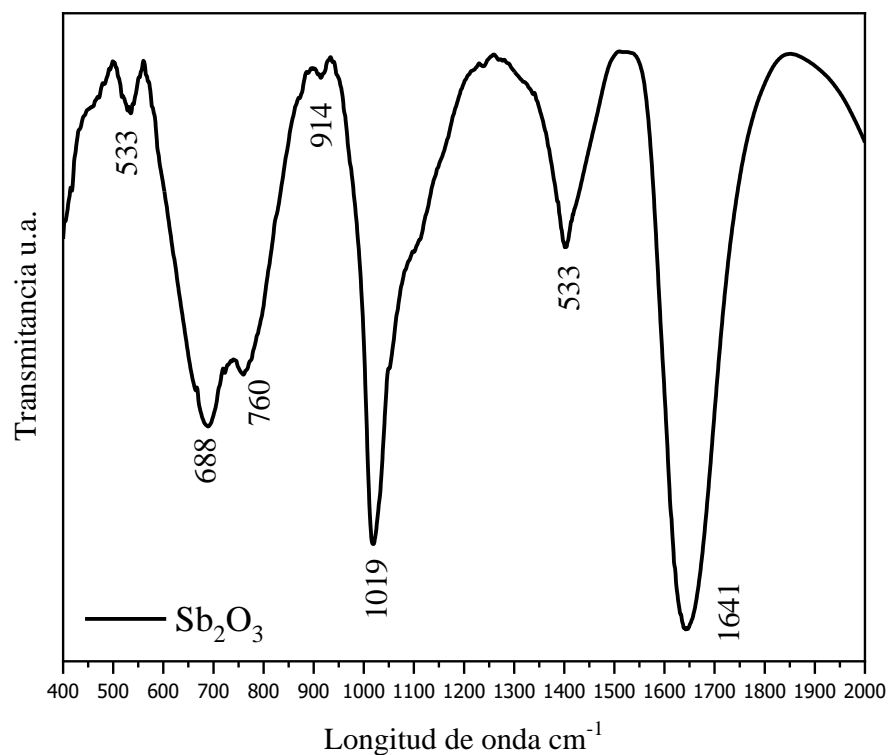
La figura IV.5 presenta el espectro de infrarrojo de la JMS usada para las pruebas de flotación, en  $537\text{ cm}^{-1}$  se presenta una banda de absorción correspondiente a los enlaces Sb-O del trióxido de antimonio  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , cabe mencionar que además de la base de datos de espectros de IR, se hicieron análisis a reactivos químicamente puros del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , PbO y  $\text{PbO}_2$  [33, 34].



*Figura IV.5 Análisis FTIR de las partículas de Jamesonita.*

Además, se presenta una amplia e intensa banda de 670 cm<sup>-1</sup> del oxi hidroxí sulfato de hierro. Las señales de baja intensidad en 1044 cm<sup>-1</sup>, 1116 cm<sup>-1</sup> y 1222 cm<sup>-1</sup> indican que la banda principal del sulfato se divide en tres bandas formando compuestos mono dentados con los metales.

En 1398 cm<sup>-1</sup> se presenta otra banda de absorción característica de los enlaces Sb – O del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tal como se muestra en la figura 4.5. La absorción de moléculas de H<sub>2</sub>O a la superficie del mineral se presenta por la banda en 1637 cm<sup>-1</sup> de los enlaces del ion hidroxilo OH<sup>-</sup>, bandas de absorción previamente reportadas [33, 34, 35].



*Figura IV.6 Infrarrojo del reactivo químicamente puro de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

La JMS usada en las pruebas de flotación se analizó respecto al tamaño de partícula (ATP) en un equipo de ATP por difracción láser marca Beckman Coulter model 15323. La figura IV.7 muestra la curva de distribución del tamaño de partícula vs. El % volumen en la celda de análisis del equipo.

El análisis estadístico de las mediciones realizadas en ATP indica que el 90% de las partículas tienen un tamaño menor a 18.8  $\mu\text{m}$ , es decir menores a la malla 500, además se observa del análisis que 50% de las partículas tienen un tamaño mayor a 6.5  $\mu\text{m}$ , sólo alrededor del 25% v/v son menores entre 3 y 2  $\mu\text{m}$ .

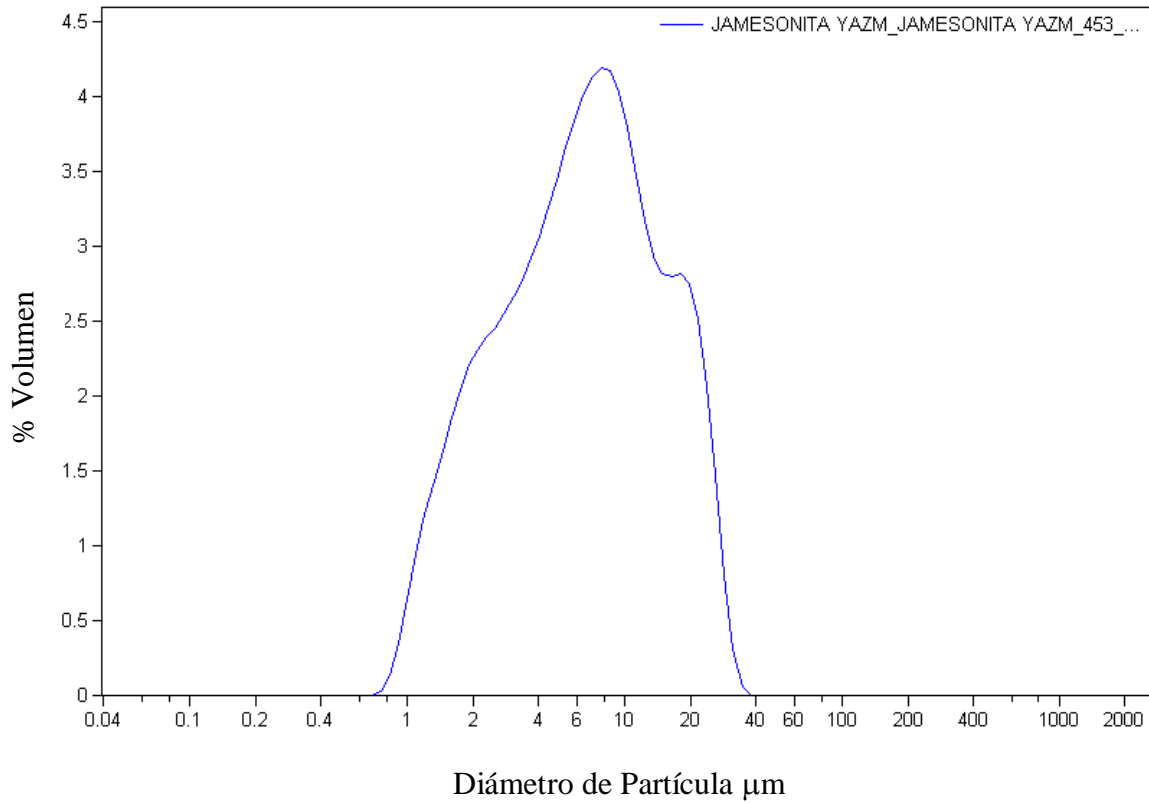


Figura IV.7 Análisis del tamaño de partícula (ATP) en función del volumen total y estadística del mineral de Jamesonita.

Tabla IV.1 Características estadísticas del análisis de tamaño de partícula

<i>Característica</i>	<i>Número</i>
<i>Volumen</i>	<i>100 %</i>
<i>Media</i>	<i>8.440 <math>\mu\text{m}</math></i>
<i>Mediana</i>	<i>6.496 <math>\mu\text{m}</math></i>
<i>Proporción Media/Mediana</i>	<i>1.299</i>
<i>Moda</i>	<i>7.775 <math>\mu\text{m}</math></i>
<i>Desviación estándar</i>	
<i>Varianza</i>	<i>44.09 <math>\mu\text{m}^2</math></i>
<i>Oblicuidad</i>	<i>1.167 oblicuo a la derecha</i>
<i>Curtosis</i>	<i>0.745 leptocúrtico</i>

## **IV.2 Comportamiento de la flotación de JMS en presencia de biftalato.**

### **IV.2.1 efecto del pH**

#### **IV. 2.1.1. pH 6.8 – 7.0**

Se ha realizado extensa investigación para encontrar un reactivo químico orgánico/inorgánico que ayude a la depresión de uno de los sulfuros más abundantes en la naturaleza, comúnmente presente en los yacimientos de los sulfuros minerales tal como los de jamesonita y que flota sin control en el proceso de flotación y este es la pirita, uno de los depresores recientes que se han reportado es el uso de biftalato de potasio [36].

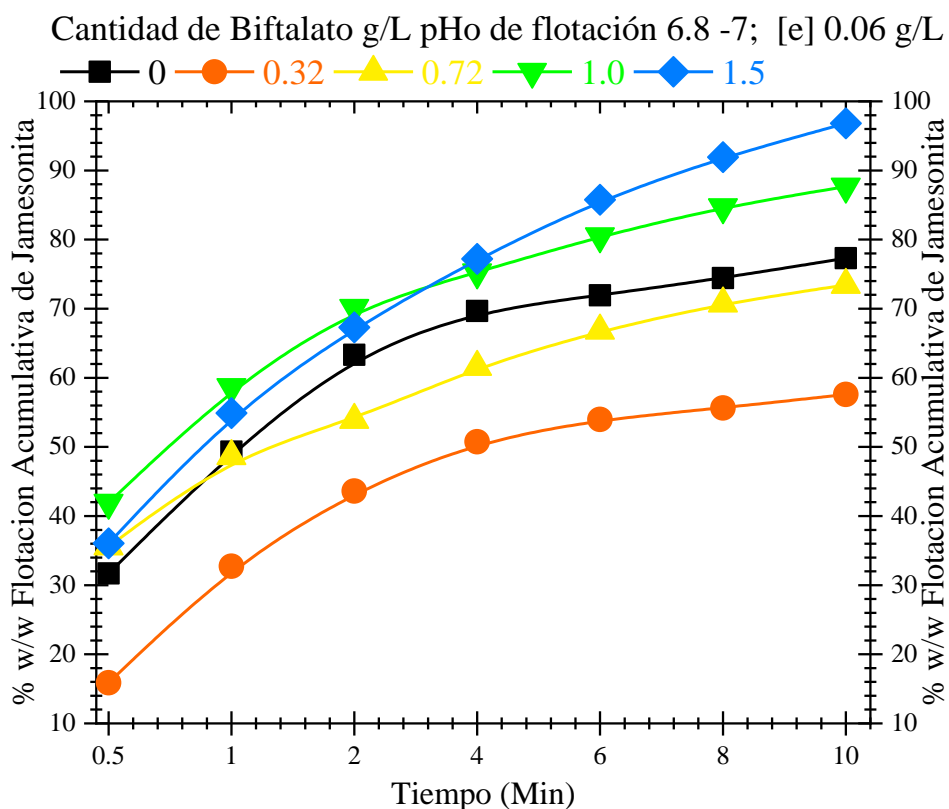
Los autores reportan que el biftalato (BFT) deprime a la pirita sustancialmente a pH ligeramente ácido 6.0 y con 1 g/L de BFT, el mineral después de 10 min de flotación está presente en el concentrado en alrededor del 20 % w/w en tanto a pH 11.0 menos del 10 % w/w de pirita flota en 10 minutos y usando solamente 0.25 g/L de BFT el aumento del pH a 12 no contribuye a deprimir más a la pirita similar situación sucede en el pH 9.0 de flotación [36].

Por ejemplo, a pH 12 con 0.25 y 0.5 g/L de BFT se consigue que la pirita flote solamente alrededor del 15 % w/w, mientras que a pH 9.0 con estas mismas concentraciones de BFT flota el 24 % w/w de pirita [36].

En este sentido se dirige esta investigación, el BFT deprime eficazmente a la pirita, pero cual es el efecto de este en sulfuros de valor comercial como lo es la Jamesonita, en esta sección se explora el efecto del pH entre 6.8-7.0 y en presencia de cantidades de BFT de 0, 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L en la flotación sin colector en una celda Denver de laboratorio.

La figura IV.8 presenta el % w/w de flotación de JMS sin colector después de 10 minutos de colección y en presencia de una variedad de concentraciones de BFT a pH 6.8-7.0. En la

prueba con solo espumante la JMS flota alrededor de 77 % w/w resultados similares se obtuvieron de una tesis que antecede a este trabajo en este caso a pH 5.99 y en la prueba sin colector la JMS flota en alrededor del 73 % w/w [35].



*Figura IV.8 Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs. tiempo de flotación. Efecto del pH inicial.*

De la figura IV.8 se observa que cantidades de BFT de 0.32 y 0.72 influyen negativamente en la flotación de JMS y deprimen la superficie del mineral y flota en menor porcentaje respecto a la prueba sin BFT esta depresión es más significativa cuando se usan 0.32 g/L de BFT y se obtiene un 57 % w/w de JMS en el concentrado. La superficie del mineral obtenido y sin flotar se analizó por FTIR y los resultados hallados se presentan en la siguiente sección.

Con 0.72 g/L de BFT igualmente se deprime la JMS, pero es en menor grado obteniendo después de 10 minutos de colección el 73 % w/w. Es claro el cambio de la velocidad de



flotación de JMS en una pulpa sin la presencia de colector. Identificado con el cambio de pendiente, así, después de 2 minutos de flotación la pendiente cambia y por tal velocidad con la que flota la JMS, situación similar se presenta para todas las concentraciones de BFT probadas, esta misma situación sucede en trabajos previamente realizados [36].

Mayores cantidades de BFT 1.0 g/L y 1.5 g/L mejoran la flotación de JMS y se obtiene en el concentrado el 88 % w/w y 97 % w/w respectivamente, en altas concentraciones el BFT activa a la superficie de JMS estas partículas flotadas se analizaron vía FTIR para distinguir las especies covalentes que logran activar la superficie y mejorar la flotación, resultados que se presentan más adelante.

En comparación a la flotación de pirita en presencia de BFT con altas concentraciones, 1.5 g/L de BFT y pH 6.0 la pirita flota en alrededor del 58 % w/w después de 10 minutos de flotación tal como se reportó en un artículo recientemente publicado [36].

Indudablemente la flotación del mineral de JMS puede verse influenciada por el orden de adición de reactivos a la pulpa de flotación, en este trabajo de tesis al agua, se le añadió el espumante 0.06 g/L de MIBC, a continuación, el mineral y posteriormente el BFT tal como muestra la figura 4.9 la cual grafica el comportamiento del pH durante el acondicionamiento. Antes de la adición del BFT el pH de la pulpa se mantiene ligeramente ácido 6.4 - 6.8 excepto para la prueba con 0.32 g/L de BFT que presenta valores de pH menores que bien pudieran ser mediciones imprecisas.

La adición del BFT en todas las concentraciones usadas disminuye el pH hasta valores de 4.3, cabe mencionar que el hidrógenoftalato de potasio o biftalato ácido, de K es una sal con un hidrógeno ligeramente ácido [37]  $C_8H_5KO_4$ . En agua el BFT se disocia dando el catión  $K^+$  potasio y anión hidrógeno ftalato ( $HF^-$ ) el cual reacciona con el agua para dar el ion hidronio y iones ftalato ( $F^{2-}$ ) [37]. Esto es lo que origina el pH ácido en presencia de BFT. Para iniciar la prueba de flotación sin colector se adiciona hidróxido de sodio 0.1 M para llevar el pH a valores de entre 6.8-7.0. Al finalizar la prueba el pH en todos los casos tiende a disminuir como se aprecia en la figura IV.9.

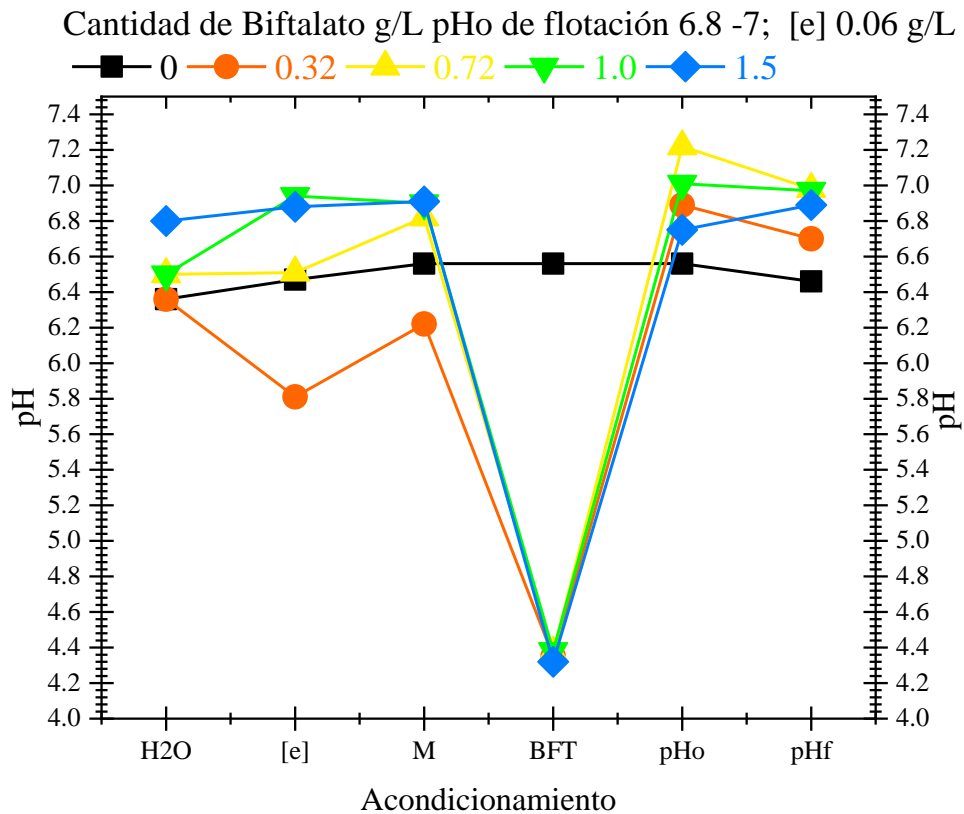


Figura IV.9 Comportamiento del pH vs Etapa de acondicionamiento. pH de flotación entre 6.8 -7.0.

El potencial óxido reducción medido con el potenciómetro se refirió en base al electrodo estándar de hidrógeno (EEH) mediante la adición de +242 mV al valor medido. La figura IV.10 muestra el potencial de pulpa en cada etapa del acondicionamiento el BFT le da un carácter muy oxidante a la pulpa con potenciales de + 400 mV, cabe mencionar que en cada modificación de la química de la pulpa se da un tiempo de 3 minutos de acondicionamiento, para permitir la interacción de los reactivos con las partículas minerales una vez concluido el tiempo se incrementa el pH con NaOH 0.1 M a alrededor de 6.8-7.0 y se inicia la flotación.

Después de ajustar el pH la pulpa de flotación continúa manteniendo un carácter oxidante pero ahora de + 220 mV a + 280 mV. Al finalizar la prueba el potencial no presenta cambios significativos manteniendo su valor oxidante. En pruebas de flotación de jamesonita se han reportado que esta se efectúa a valores oxidantes [35].

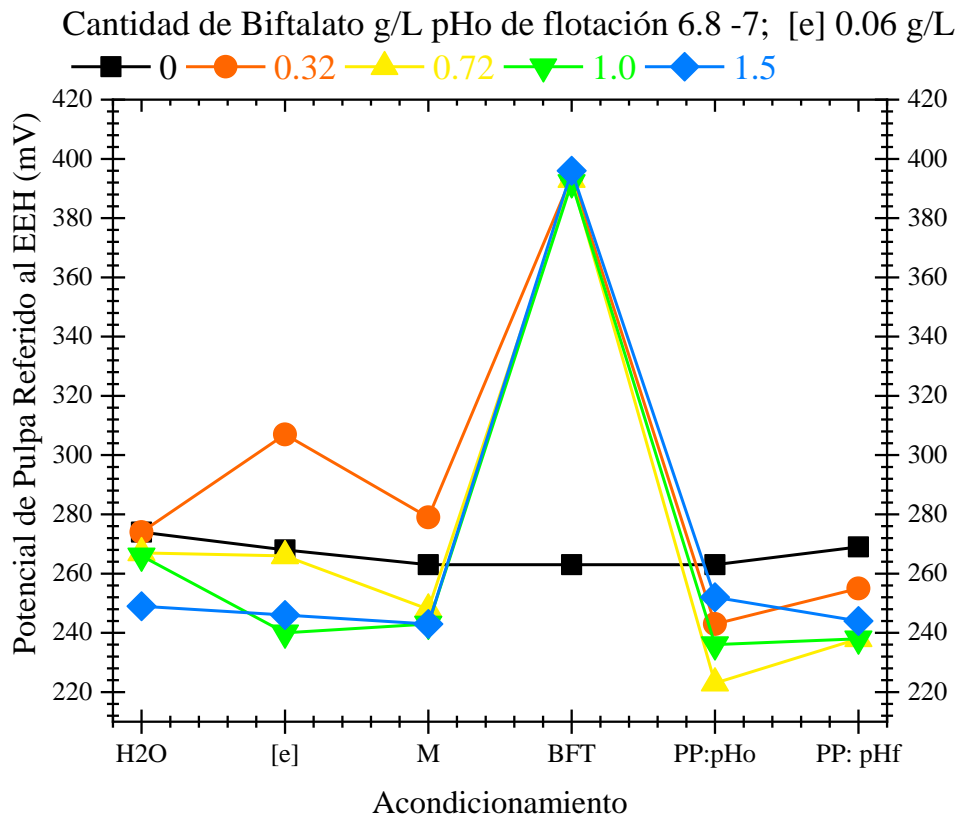


Figura IV.10 Potencial óxido reducción referido al (electrodo estándar de hidrógeno) EEH. pH de flotación entre 6.8 -7.0.

La flotabilidad natural sin y con presencia de modificadores se mantiene en el caso del mineral de jamesonita estudiado, no obstante, se ha reportado que la flotabilidad de sulfuros en ausencia de colector depende del potencial de pulpa [14]. En estas condiciones experimentales empleadas, la hidrofobicidad natural de JMS y no solo se mantiene su elevada flotación sino además se incrementa. Se ha mencionado que esta depende del Eh y del pH [14].

Los cambios en el potencial de pulpa anticipan cambios en la naturaleza superficial del mineral como han descrito otros autores [14]. Para que la flotación sin colector se efectúe debe de haber una condición oxidante en la pulpa, la mayor o menor flotabilidad del mineral indicará si el potencial es favorable al proceso. De la figura IV.9 se tiene que el pH de la

pulpa decrece al final debido a la oxidación de los sulfuros en este caso de la JMS según la fórmula general Rx 8 [14, 38].



La conductividad eléctrica de la pulpa medida en  $\mu\text{S}/\text{cm}$  micro siemens por cm es una propiedad que puede usarse como parámetro electroquímico la figura IV.11 muestra las mediciones realizadas durante el acondicionamiento, ni el espumante ni el mineral incrementan notoriamente K ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pero con la adición de BFT la conductividad de la pulpa aumenta significativamente, como se presentó anteriormente el BFT disminuye el pH (a 4.2) y este se ajusta hasta 6.8-7.0 mediante la adición de NaOH 0.1 M, a mayor concentración de BFT se necesita más NaOH para lograr el pH deseado y esto se ve reflejado además con el incremento de la conductividad eléctrica mostrada en la figura IV.11 al final de la prueba K disminuye debido al consumo de los iones  $\text{OH}^-$ .

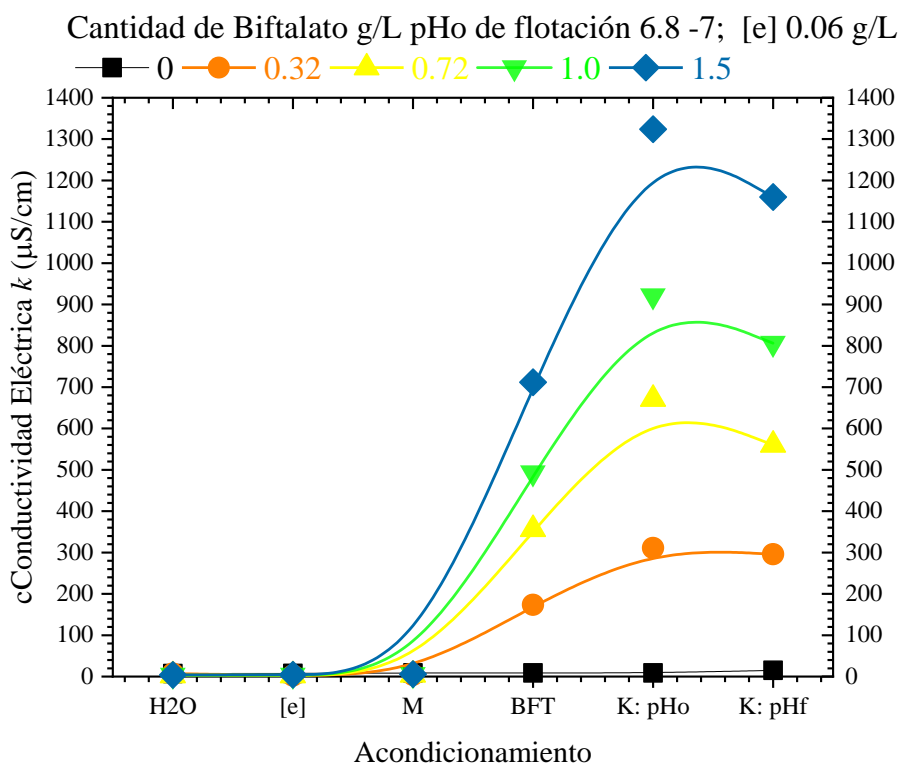


Figura IV.11 Comportamiento de la conductividad eléctrica vs Etapa de acondicionamiento. pH de flotación entre 6.8 -7.0.

### IV. 2.1.2. pH inicial de flotación 9.0

El comportamiento de la flotación de jamesonita en presencia de biftalato (BFT) a pH 9.0 se presenta en la figura IV.12. Para todas las cantidades de BFT investigadas se encontró que activan la superficie de JMS y propician las condiciones óptimas de la pulpa para la flotación. Con 1.5 g/L de BFT la jamesonita flota en ausencia de colector, y con solo espumante y BFT consiguiendo un 94.7 % w/w de flotación acumulativa en 10 minutos de flotación como muestra la figura IV.12.

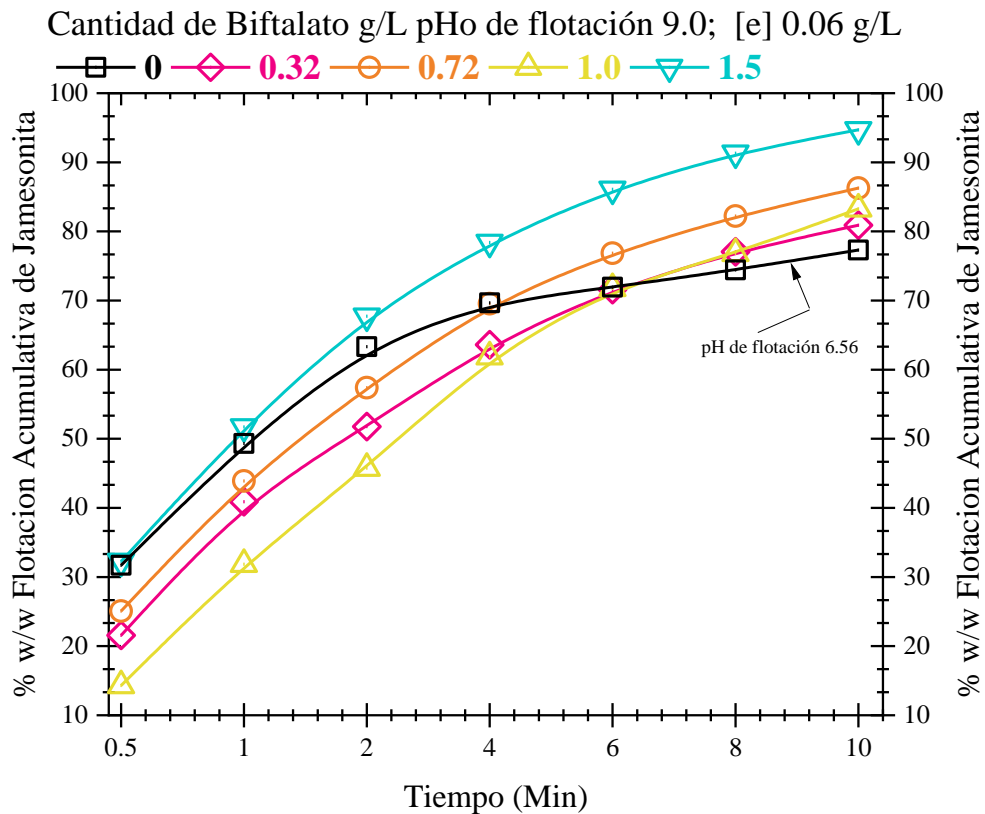


Figura IV.12 Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo de flotación.

Pruebas a pH 9.0 y concentraciones de BFT de 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L.

De trabajos previos reportados muestran que la flotación sin colector de jamesonita a pH 9.0 presenta un % w/w acumulativo a 10 minutos de flotación del 65 % w/w [33, 35]. El BFT potencia la flotación de jamesonita en todas las concentraciones probadas, contrariamente

sucede con la pirita donde para este caso el BFT deprime la superficie a pH 9.0 con concentraciones de 0.25, 0.5 1.0 y 1.5 g/L y flota solamente el 35 % w/w [36]. La pirita es uno de los principales minerales que contaminan los concentrados minerales afectando su precio de venta de concentrado por eso es por lo que se requiere evitar su flotación.

El reactivo BFT a pH 9 y en general para todas las concentraciones deprime a la pirita [33, 35] y activa la superficie de jamesonita mejorando significativamente su flotación, es decir el BFT cumple el objetivo de deprimir a la pirita [35] y activar la superficie de JMS, esta se analizó vía FTIR, los resultados se presentan en la siguiente sección.

El comportamiento de la pulpa durante el acondicionamiento indica que la adición del BFT a la pulpa de flotación decrece el pH [33], tal como se reportó en la sección IV. 2.1.1. y da un potencial de pulpa muy oxidante de alrededor de +400 mV. Posteriormente el pH se lleva a 9.0 esto reduce el potencial de pulpa y al inicio de las pruebas de flotación en estas condiciones de pH 9.0 es de alrededor de +117 mV.

Cabe destacar que concluida la flotación se mide nuevamente el pH y el potencial óxido reducción el cual se refiere al potencial de electrodo estándar de hidrógeno (EEH). El pH final queda en 7.5 consumiéndose los iones OH<sup>-</sup> y formando ion hidrógeno H<sup>+</sup>, de esto, se tiene que el potencial de pulpa es menos oxidante (+ 200 mV). La superficie del mineral en estas condiciones se analiza vía FTIR y se determinan las especies formadas, responsables de la flotación de JMS y las que están presentes en las partículas de JMS sin flotar. El comportamiento del pH y del potencial de pulpa es muy similar a lo ya reportado en la literatura [33, 35].

En lo que respecta a la conductividad eléctrica se observó que esta disminuye al final de la flotación de manera similar al pH, es decir, ambos decrecen por el consumo de los iones OH<sup>-</sup> durante la flotación del pH inicial 9.0 disminuyendo a un pH 7.5 en tanto el potencial aumenta de + 85 mV a + 200 mV generalmente.

### IV. 2.1.3. Análisis superficial vía infrarrojo.

Las partículas de jamesonita previo a las pruebas de flotación y las que se obtienen en las pruebas de flotación sin BFT y con BFT en proporciones de 0.32 g/L y 1.0 g/L a pH de 6.8-7.0 y 9.0 se caracterizaron por FTIR e identificaron las especies covalentes presentes en la última capa atómica del mineral.

La figura IV.13 muestra los IR de las partículas de JMS sin lavar (proveniente de la molienda en molino de bolas), de las partículas lavadas con solución 0.1 M de EDTA y enjuagadas con abundante agua y la mezcla de partículas para la flotación.

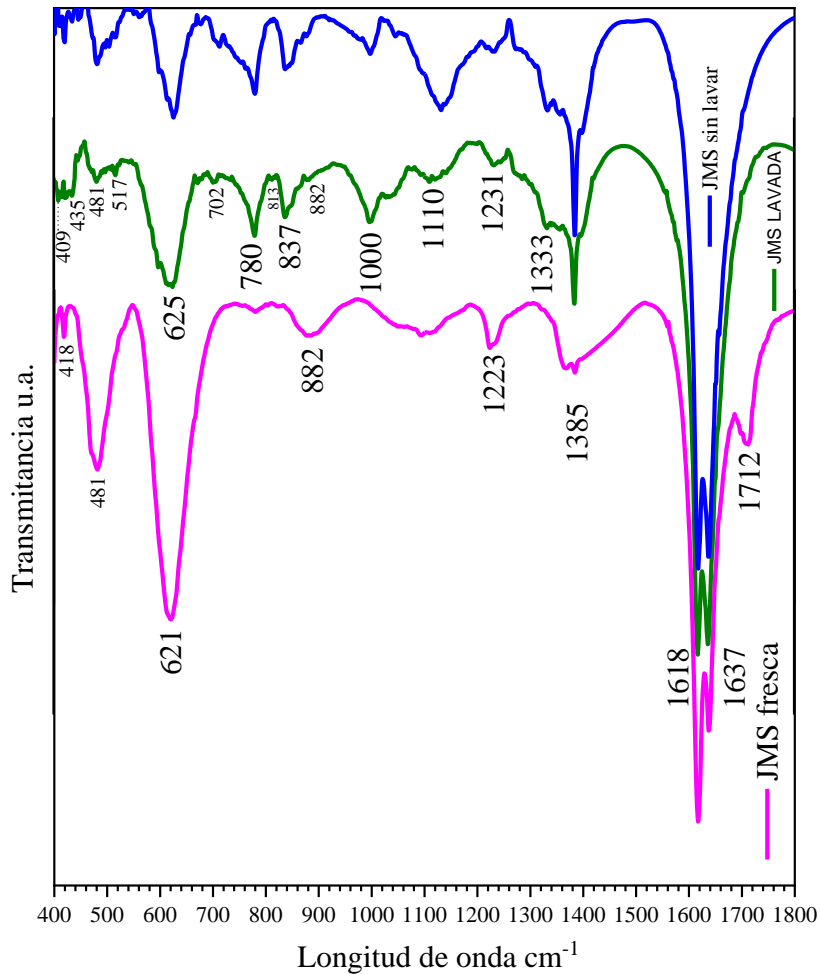


Figura IV.13 Espectros de FTIR de jamesonita lavada sin lavar y la superficie fresca usada para las pruebas de flotación.

Los espectros presentan múltiples bandas de absorción debido a la oxidación de los elementos que constituyen a la jamesonita  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ . Para los tres espectros se tiene una tenue banda de absorción entre  $418\text{ cm}^{-1}$  y  $435\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los enlaces Pb–O del  $\text{PbO}_2$  así mismo, pero de manera intensa en  $621\text{ cm}^{-1}$  se presenta la señal correspondiente al enlace Pb–O del  $\text{PbO}_2$  y es mucho más fuerte en la JMS empleada en la flotación.

Las partículas de JMS frescas tienen una fuerte banda en  $481\text{ cm}^{-1}$ , y en  $702\text{ cm}^{-1}$  y  $837\text{ cm}^{-1}$  de los enlaces Pb–O del  $\text{PbO}$  pero en la JMS lavada, la interpretación de cada banda de absorción se realizó en base a la literatura [39] y de espectros de IR analizados correspondiente a reactivos puros de  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

En  $780\text{ cm}^{-1}$  y solo para las JMS sin lavar y lavada se tiene esta señal, indicando la presencia de enlaces Sb–O del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . La JMS usada para las pruebas no presenta esta señal. La banda de absorción en  $882\text{ cm}^{-1}$  se asigna a los enlaces Fe–O de la goetita  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y solo está presente en la jamesonita de superficie fresca. En la zona espectral del ion sulfato de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1200\text{ cm}^{-1}$  la JMS lavada y sin lavar presentan tres bandas de absorción en  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$  y  $1231\text{ cm}^{-1}$  señales de absorción descritas en la literatura [40-45].

La división de la banda principal del ion sulfato ubicada en  $1200\text{ cm}^{-1}$  indica la formación de compuestos enlazados con el metal o metales de manera monodentada o bidentada, presentando tres o cuatro bandas de absorción respectivamente [42]. En alrededor de  $1385\text{ cm}^{-1}$  y  $1618\text{ cm}^{-1}$  se presentan relativas fuertes señales atribuidas a los enlaces Sb–O del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y casi se disuelve en las partículas de JMS de superficie fresca ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ).

Las partículas sin lavar, lavadas y de superficie fresca absorben agua, la señal en  $1637\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O–H del ion hidroxilo  $\text{OH}^-$  señales previamente reportadas [34]. La diferencia espectral entre una jamesonita lavada y una sin lavar son las intensidades de las vibraciones producto de la división asimétrica de la banda principal del ion sulfato son más grandes y definidas respecto al espectro de la JMS lavada donde estas bandas de absorción casi son disueltas por el efecto del lavado con



solución EDTA y enjuagadas con abundante agua, el resto de las bandas de absorción mantienen su presencia y una intensidad similar. El biftalato de potasio  $C_8H_5O_4K$  empleado como agente modificador de superficie en la flotación sin colector de jamesonita también se caracterizó vía infrarrojo, la figura IV.14 muestra el espectro.

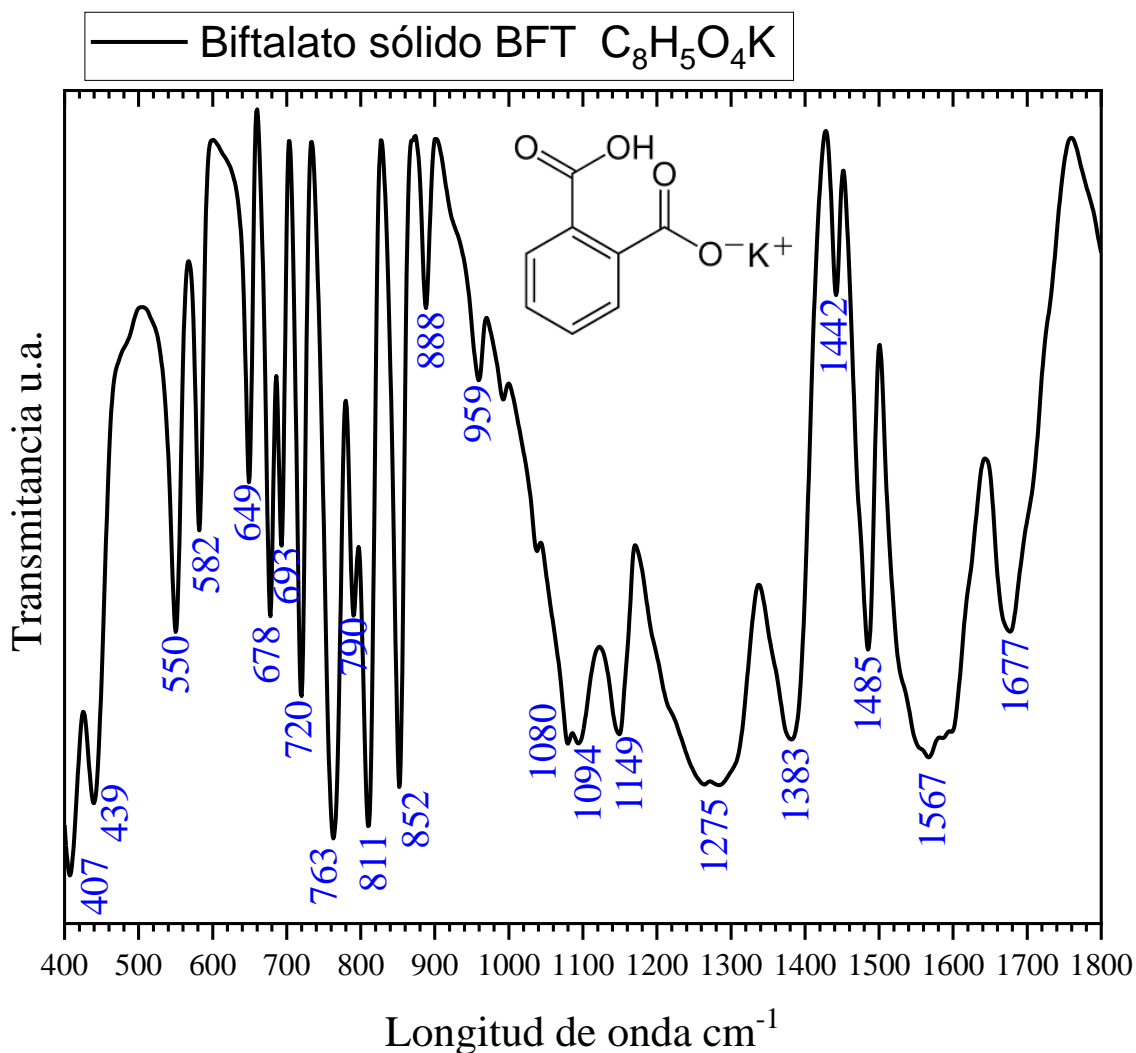
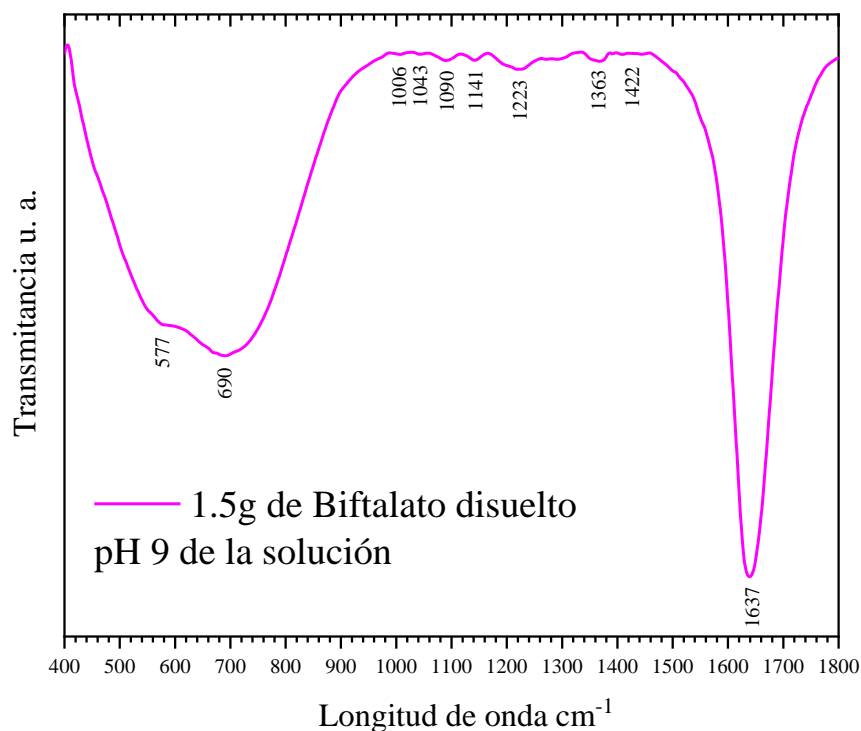


Figura IV.14 Espectro de Infrarrojo FTIR, del reactivo sólido de biftalato de potasio

Se observan múltiples bandas de absorción derivada de la gran cantidad de enlaces en la estructura del biftalato, cuando este solubiliza en agua y se analiza por infrarrojo en esta

solución no se detectan bandas significativas, la figura IV.15 muestra el espectro de IR de la solución conteniendo 1.5 gramos de biftalato de potasio disuelto.



*Figura IV.15 Espectro de Infrarrojo FTIR del biftalato disuelto en agua 1.5 g/L pH 9.0.*

De estos resultados se espera que el BFT se absorba en la superficie de JMS y ya sea que el mineral flote o se quede en las colas (sin flotar) y una vez que el concentrado húmedo se seque a temperatura ambiente se pueda detectar alguna o algunas de las bandas del BFT en la superficie de jamesonita y reconocer la absorción química del BFT.

Como prueba inicial se efectuó la flotación de JMS solo en presencia de espumante 0.06 g/L de MIBC el pH natural sin ningún modificador fue 6.56, se encontró que el 77 % w/w del mineral flota mientras que el 33 % w/w restante se mantiene en las colas sin flotar. La razón del porqué el 77 % w/w flota y el resto se queda en las colas se esclarece en base a análisis de FTIR la figura IV.16 muestra el espectro de IR de las partículas de JMS en el concentrado obtenido a los 30 segundos en ausencia de BFT.

El mineral de JMS flota debido a la presencia de las siguientes especies, detectadas superficialmente por FTIR. Las bandas en  $410\text{ cm}^{-1}$  y  $621\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los enlaces Pb–O del  $\text{PbO}_2$ . Mientras que las señales  $481\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los enlaces Pb–O en el PbO, esto debido a los enlaces del plomo en la superficie del mineral, en un caso es superficial expuesto y en el otro está en la segunda capa atómica del mineral como se presenta en la figura IV.17. El átomo de plomo que se oxida a  $\text{PbO}_2$  es el marcado en la figura como  $\text{Pb}_1$  mientras que el átomo de plomo que forma enlaces con el oxígeno y forma el PbO es el marcado como  $\text{Pb}_2$  el primero está en la segunda capa atómica y el segundo en la primera capa.

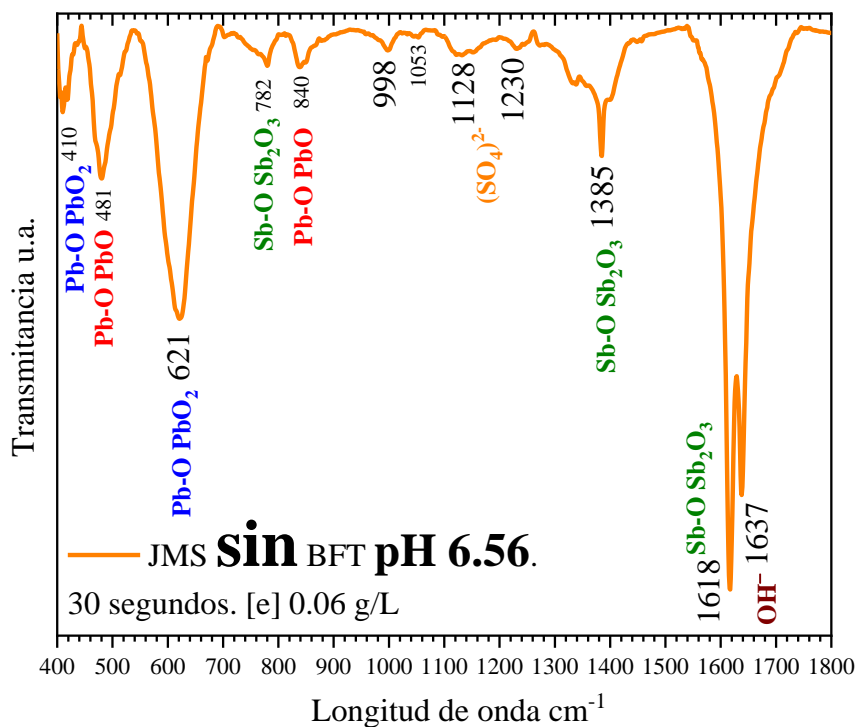
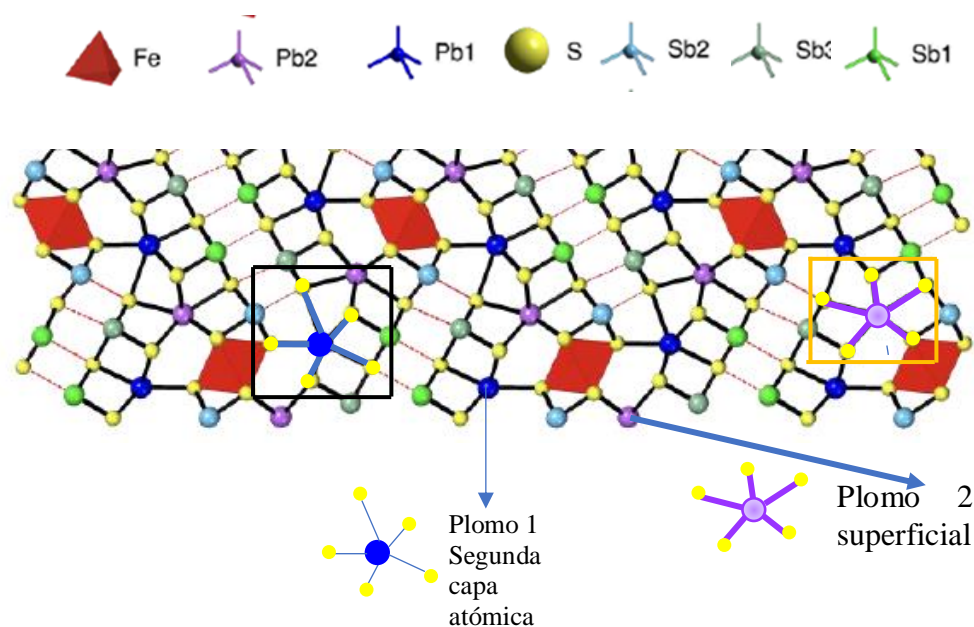


Figura IV.16 Espectro de IR de JMS. 30 seg. de flotación pH 6.56. Sin BFT. 0 g/L, 0.06 g/L MIBC.

La superficie de JMS concentrada en 30 segundos además presenta las bandas de absorción de los enlaces Sb–O del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ubicadas en  $782\text{ cm}^{-1}$ ,  $1385\text{ cm}^{-1}$  y  $1618\text{ cm}^{-1}$  como se observa en la figura 4.16, las señales correspondientes al sulfato y la división asimétrica de su banda principal presenta débiles y tenues señales de absorción indicando que los

compuestos mono dentados o bidentados de los sulfatos ya sea coordinado de manera monodentada con el hierro son casi disueltos y su presencia es escasa. Es decir, el azufre expuesto superficialmente no forma sulfatos en la superficie del mineral. La banda de absorción de las moléculas en  $1637\text{ cm}^{-1}$  se presentan de manera intensa, índice de la absorción de moléculas de agua a la estructura en la superficie de JMS.



*Figura IV.17 Disposición de los átomos de plomo en la estructura atómica del mineral JMS. [46].*

Las partículas de jamesonita que no flotan en ausencia de biftalato y solo con  $0.06\text{ g/L}$  de espumante se analizaron con infrarrojo la figura IV.18 muestra el espectro de IR. En comparación con las partículas que sí flotaron, estos últimos análisis muestran que las bandas en  $481\text{ cm}^{-1}$  del enlace Pb-O del PbO, en  $614\text{ cm}^{-1}$  del enlace Pb-O del PbO<sub>2</sub>, en  $779\text{ cm}^{-1}$ ,  $1385\text{ cm}^{-1}$  y  $1618\text{ cm}^{-1}$  de los enlaces Sb-O del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> todas incrementan en intensidad esto es un índice del grado de oxidación de la superficie de las partículas no flotadas las cuales presentan, mayores bandas de absorción de los óxidos mencionados y esto impide su flotación, está oxidación de la pulpa generada por la aireación de la celda para generar las burbujas de aire así como el incremento del potencial de oxidación y de la disminución del pH tal como se describió en la sección IV.2.1.2.

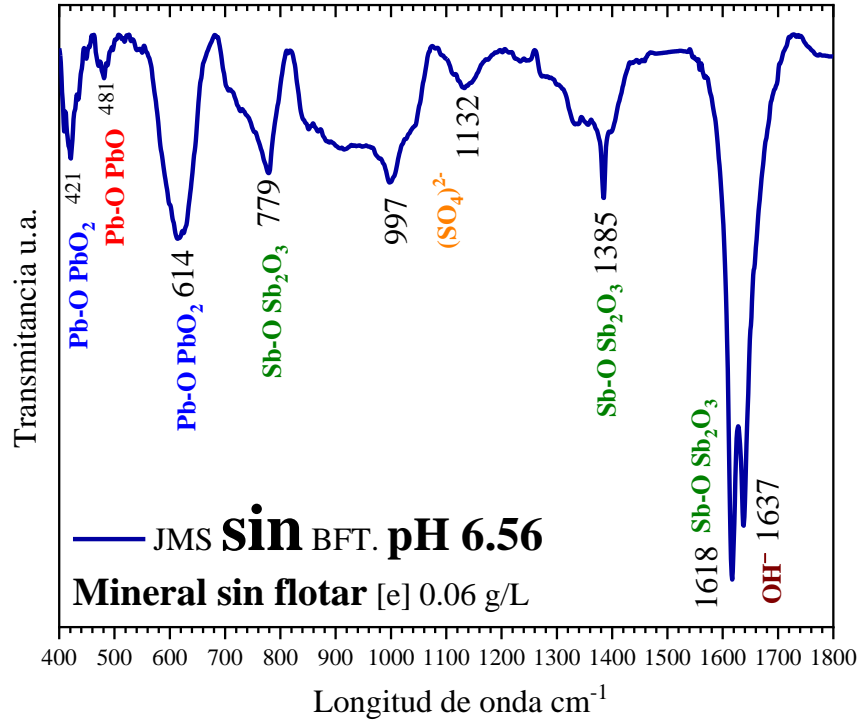


Figura IV.18 Espectro de IR de JMS, sin flotar. pH 6.56. Sin BFT. 0 g/L, 0.06 g/L MIBC.

Además, se hace visible la presencia de las bandas en  $997\text{ cm}^{-1}$ ,  $1132\text{ cm}^{-1}$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$  de manera significativa lo que indica la presencia de sulfatos enlazados con el Fe, con el Pb o con el Sb formando compuestos mono dentados con tres bandas de absorción derivada de la división asimétrica de la banda principal del sulfato, eliminando el azufre superficial responsable de la flotación de jamesonita sin colector.

Por otra parte, el empleo de BFT en proporciones de  $0.32\text{ g/L}$  a pH entre 6.8-7.0 y con  $0.06\text{ g/L}$  deprimen la superficie de JMS y se obtiene un concentrado acumulativo del 57 % w/w como se presentó anteriormente en la figura IV.8 y en colas se tiene el 43 % w/w. Las partículas flotadas en los primeros 30 segundos de proceso se analizaron por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR cabe mencionar que en este tiempo de flotación se obtuvo un 16 % w/w de separación y este va incrementando con el tiempo.

La figura IV.19 muestra el espectro de IR de la JMS flotada en presencia de  $0.32\text{ g/L}$  de BFT y un pH de pulpa de 6.8-7.0. Se observan múltiples bandas de absorción de escasa intensidad,

respecto a una JMS flotada en ausencia de BFT, en la JMS de la figura 4.19 las bandas de los enlaces Pb–O del PbO ubicadas en  $481\text{ cm}^{-1}$  y  $834\text{ cm}^{-1}$  disminuyen significativamente debido a la disolución de estos enlaces, similar situación sucede con los enlaces Pb–O del  $\text{PbO}_2$  ubicados en  $435\text{ cm}^{-1}$  y  $625\text{ cm}^{-1}$ .

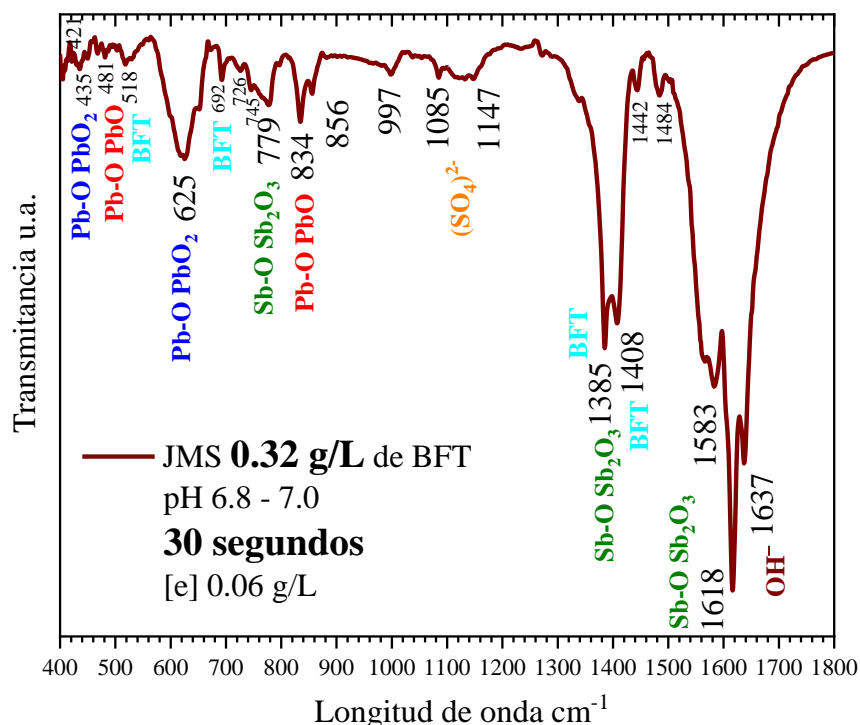


Figura IV.19 Espectro de IR de Jamesonita, 30 segundos de flotación pH 6.8 a 7.0, 0.32 g/L BFT.

La presencia de los enlaces Sb–O del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en  $779\text{ cm}^{-1}$ ,  $1385\text{ cm}^{-1}$  y  $1618\text{ cm}^{-1}$  se mantienen en intensidad, incluso algunos picos incrementan su absorción. Las bandas en  $997\text{ cm}^{-1}$ ,  $1085\text{ cm}^{-1}$  y  $11147\text{ cm}^{-1}$  asignadas a los sulfatos coordinados con el metal están en muy baja intensidad indicando su disolución en este sistema de flotación.

Las bandas anteriormente descritas junto con las que representan la absorción del biftalato con las señales ubicadas en  $518\text{ cm}^{-1}$ ,  $692\text{ cm}^{-1}$ ,  $726\text{ cm}^{-1}$ ,  $745\text{ cm}^{-1}$ ,  $856\text{ cm}^{-1}$ ,  $1408\text{ cm}^{-1}$ ,  $1442\text{ cm}^{-1}$ ,  $1484\text{ cm}^{-1}$  y  $1583\text{ cm}^{-1}$  deprimen la superficie de JMS disminuyendo su flotación.

Las bandas de absorción del BFT sólido son las presentadas en la figura IV.14. Por otra parte, el análisis de la superficie por FTIR la JMS flotada en presencia de 0.32 g/L de BFT, pero a un pH de pulpa de 9.0 se presenta en la figura IV.20, recordando que con estas condiciones se obtuvo 81 % w/w de flotación acumulada en 10 minutos de flotación en tanto en 30 segundos de separación se obtuvo el 21% w/w.

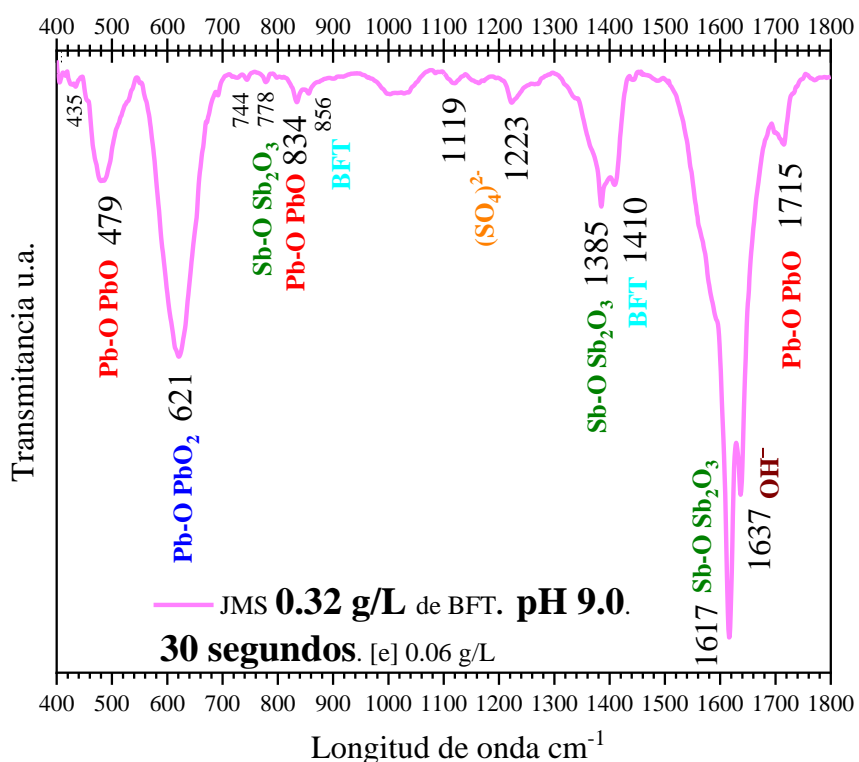


Figura IV.20 Espectro de IR de Jamesonita, 30 segundos de flotación, pH 9.0, 0.32 g/L BFT.

El espectro IR presenta pocas y muy tenues bandas de absorción del BFT solamente en 744  $\text{cm}^{-1}$  y 1410  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los óxidos de plomo PbO con las señales en 479  $\text{cm}^{-1}$ , 834  $\text{cm}^{-1}$  y 1715  $\text{cm}^{-1}$ . Para el PbO<sub>2</sub> con las señales de enlace en 435  $\text{cm}^{-1}$  y 621  $\text{cm}^{-1}$  presentan relativamente alta intensidad similar a las mostradas en la figura IV.16. El mineral de JMS sin flotar, alrededor de 43 % w/w en la prueba de flotación con 0.32 g/L a pH de 6.8-7.0 se analizó por FTIR. En la figura IV.21 se muestra el espectro de IR, donde se observan intensas bandas de absorción de los óxidos de Sb con los enlaces Sb-O del Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 777  $\text{cm}^{-1}$ , 1385  $\text{cm}^{-1}$  y 1618  $\text{cm}^{-1}$  particularmente estas son las señales que incrementan su intensidad.

El biftalato se absorbe en la superficie del mineral y las bandas detectadas están en  $538\text{ cm}^{-1}$ ,  $727\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1567\text{ cm}^{-1}$ . Además, la intensidad de los enlaces Pb-O del PbO y PbO<sub>2</sub> incrementan significativamente, estos se ubican en  $435\text{ cm}^{-1}$ ,  $613\text{ cm}^{-1}$ ,  $473\text{ cm}^{-1}$  y  $834\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Además de la presencia de enlaces Pb-O del PbO y PbO<sub>2</sub>, del Sb-O correspondiente al Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la adsorción del biftalato. La banda principal del ion sulfato se divide asimétricamente en tres intensas bandas indicando la formación de compuestos monodentados ubicados en  $1013\text{ cm}^{-1}$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$  y  $1116\text{ cm}^{-1}$  y por tal la oxidación del azufre superficial.

En comparación de la JMS flotada en presencia de  $0.32\text{ g/L}$  a pH 6.8-7.0, la JMS a pH 9.0 flota en mucho mayor proporción el BFT activa la superficie de JMS en el concentrado después de 10 minutos de proceso se logra el 80 % w/w, el 20 % w/w restante no flota y se encuentra en las colas de flotación.

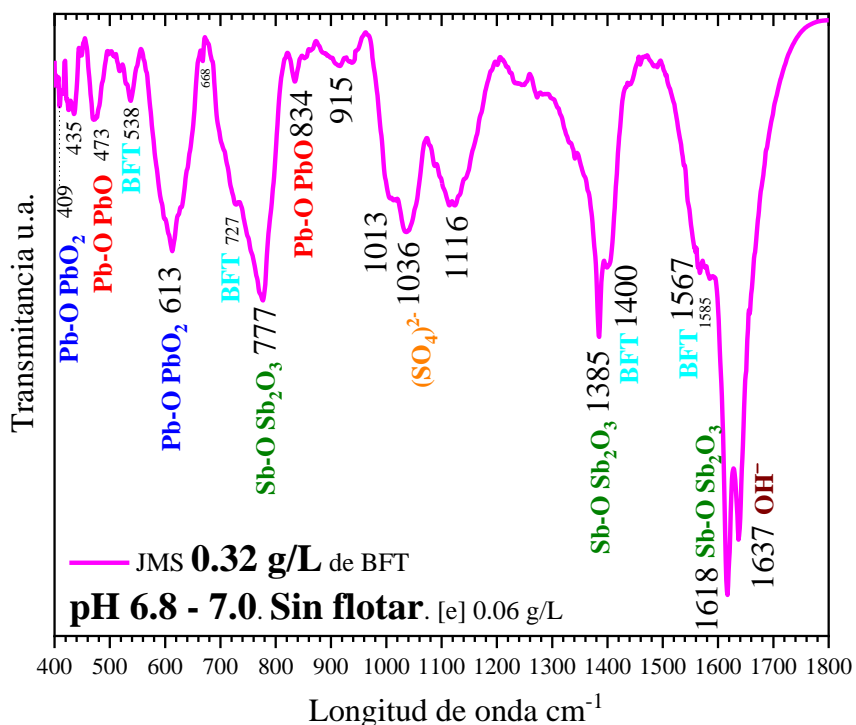


Figura 4.21. Espectro de IR de jamesonita *sin flotar* pH 6.8 – 7.0,  $0.32\text{ g/L}$  BFT.



La superficie de esta JMS que no flota está constituida por bandas de absorción e intensidades similares a las mostradas en la figura IV.20. La figura IV.22 presenta el IR de la JMS sin flotar a pH inicial 9.0 con 0.32 g/L de BFT. La única diferencia entre la superficie de la JMS que flota y la que no flota es la presencia de compuestos monodentados resultado de la coordinación del metal con el sulfato representado por tres bandas de absorción en  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1037\text{ cm}^{-1}$  y  $1111\text{ cm}^{-1}$ .

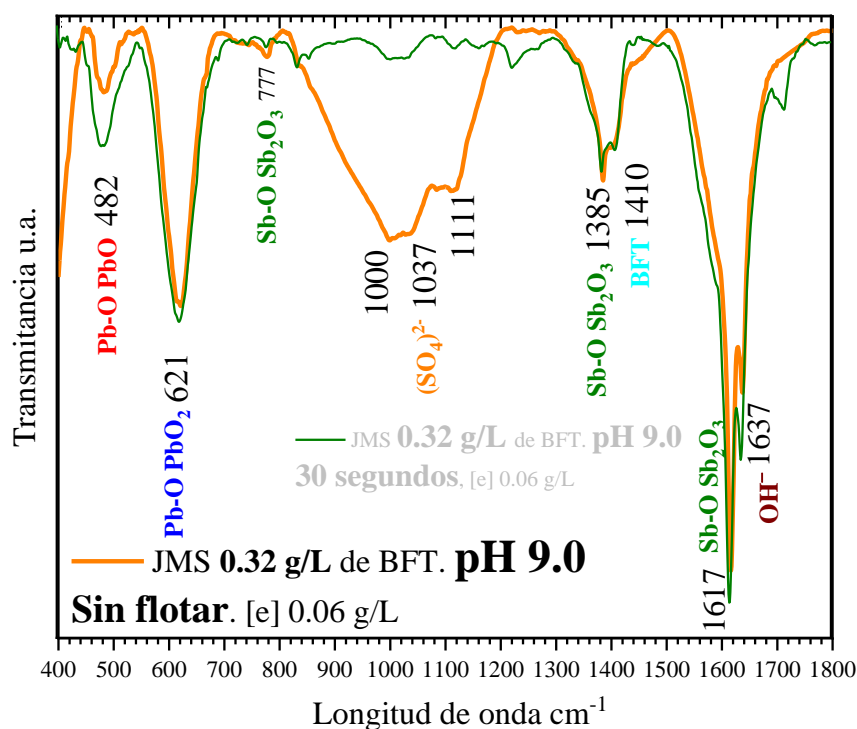


Figura IV.22 Espectro de IR de Jamesonita, sin flotar pH 9.0, 0.32 g/L BFT. 0.06 g/L de MIBC.

La flotación sin colector de JMS en presencia ahora de 1.0 g/L de biftalato a pH inicial 6.8 y 7.0 como se mostró en la figura 8 el BFT activa la superficie y se obtiene un 87 % w/w de separación acumulativa en 10 minutos. Mientras que en 30 segundos de iniciado el proceso se concentra alrededor del 41 % w/w de la JMS.

La especiación superficial de la JMS que flota en los primeros 30 segundos se muestra en la figura IV.23 mediante el espectro IR. De manera similar a la figura IV.19 anteriormente mostrada a pH 6.8-7.0 con 0.32 g/L de BFT el espectro presenta numerosas bandas de

absorción de los enlaces del BFT estos se ubican en  $502\text{ cm}^{-1}$ ,  $652\text{ cm}^{-1}$ ,  $692\text{ cm}^{-1}$ ,  $745\text{ cm}^{-1}$ ,  $798\text{ cm}^{-1}$ ,  $856\text{ cm}^{-1}$ ,  $1269\text{ cm}^{-1}$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1581\text{ cm}^{-1}$ . La mayoría de estas bandas de enlace son de escasa intensidad solo las dos últimas son muy intensas.

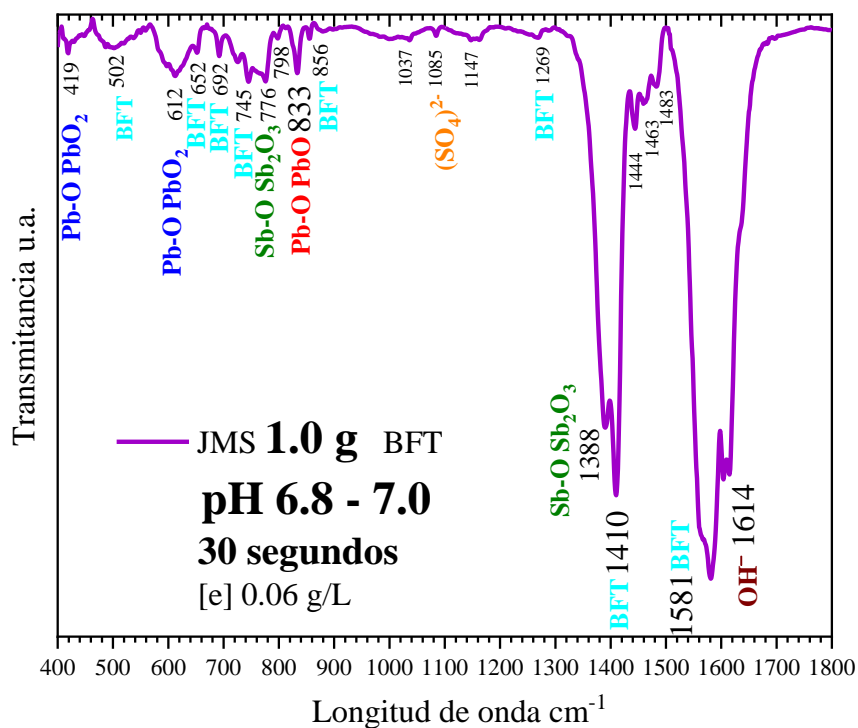


Figura IV.23 Espectro de IR de Jamesonita, obtenida en 30 segundos de flotación pH 6.8 - 7.0, 1.0 g/L BFT. 0.06 g/L de MIBC.

En este caso no obstante la múltiple absorción de las bandas de enlace del BFT, la JMS flota abundantemente. Los enlaces Sb–O de la especie  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en  $776\text{ cm}^{-1}$  y  $1388\text{ cm}^{-1}$  son muy intensos. En lo que respecta a los enlaces Pb–O del PbO y PbO<sub>2</sub> están escasamente presentes, las bandas del sulfato son prácticamente disueltas con este valor de pH 6.8–7.0 y concentración de BFT 1.0 g/L.

La presencia e intensidad de las bandas detectadas en este espectro y las altas eficiencias de flotación indican que el azufre superficial queda libre y le da la hidrofobicidad suficiente para flotar hasta el 87 % w/w por lo que la no oxidación del azufre a sulfato, así como la escasa

oxidación de los metales en la superficie del mineral permite que con 1.0 g/L de BFT la JMS flote de mejor manera, incluso con 1.5 g/L se logra el 97 % w/w de flotación acumulativa.

La superficie de la JMS analizada por IR flotada a pH 9.0 y en presencia de 1.0 g/L de BFT se presenta en la figura IV.24. Cabe recordar que en estas condiciones se logra un 83 % w/w de flotación acumulativa de JMS así también a pH 9.0 con 1.5 g/L de BFT la JMS flota hasta un 95 % w/w.

La figura 4.24 muestra la presencia de las bandas de absorción del BFT en la superficie de JMS ubicadas en  $557\text{ cm}^{-1}$ ,  $693\text{ cm}^{-1}$ ,  $856\text{ cm}^{-1}$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$  y  $1576\text{ cm}^{-1}$  son considerablemente intensas mientras que las señales de los óxidos de plomo y antimonio están en menor presencia e intensidad por ejemplo en  $834\text{ cm}^{-1}$  y  $1744\text{ cm}^{-1}$  muestra los enlaces Pb-O del PbO y solamente en  $1394\text{ cm}^{-1}$  del enlace Sb-O del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

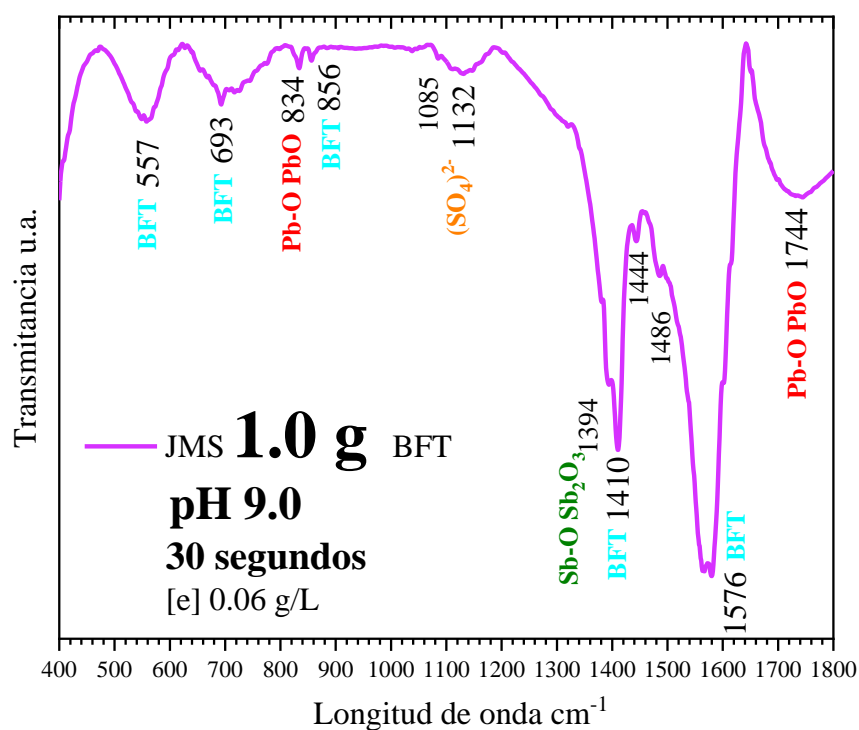


Figura IV.24 Espectro de IR de Jamesonita, obtenida en 30 segundos de flotación pH 9.0, 1.0 g/L BFT, 0.06 g/L de MIBC.

Del análisis de IR y de las fases detectadas en la superficie de la JMS, se tiene que por una parte la fuerte absorción del BFT y la escasa oxidación de los metales plomo o antimonio el BFT en solución a pH 9.0 y con 1g/L evita o protege la oxidación de los metales de la JMS además previene la oxidación del azufre quedando libre en la superficie del mineral debido a no detección de las bandas de absorción de los sulfatos en alrededor de  $1000\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Es decir, el BFT a pH 9.0 disuelve las bandas de absorción de los sulfatos, evita la oxidación del azufre superficial a sulfato y esto permite mantener la flotabilidad de JMS aun en ausencia de colector, el BFT a pH 9.0 además evita la oxidación del plomo y del antimonio cubriendo la superficie de las partículas de una capa de BFT.

El mineral de JMS que no floto que se mantuvo en las colas en condiciones de pH 6.8-7.0 y conteniendo 1.0 g/L de pulpa de BFT se analiza vía IR, la figura IV.25 muestra este espectro cabe citar que alrededor del 13 % w/w de JMS quedó sin flotar y su superficie presenta la siguiente especiación química, tiene una superficie conformada de óxidos por ejemplo en  $419\text{ cm}^{-1}$  y  $613\text{ cm}^{-1}$  se muestran las bandas de enlace de Pb-O del  $\text{PbO}_2$ , en  $468\text{ cm}^{-1}$ ,  $835\text{ cm}^{-1}$  del PbO, en  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1385\text{ cm}^{-1}$  y  $1617\text{ cm}^{-1}$  de los enlaces Sb-O del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  así como la presencia de intensas bandas de absorción del sulfato indicando la oxidación del azufre superficial, cabe citar que este es el responsable de la hidrofobicidad del mineral de Jamesonita.

No se detectaron las bandas de absorción del BFT a la superficie de JMS, la depresión de la JMS se atribuye a la oxidación del azufre a sulfato y quitándole la propiedad de hidrofobicidad a la superficie y por tal su no flotación. mineral producto de la ruptura de enlaces antimonio-azufre, como se presentó en la figura IV.17 cuando el azufre se oxida a sulfato y forma una sola banda indica que se encuentra libre en la superficie como ion sulfato.

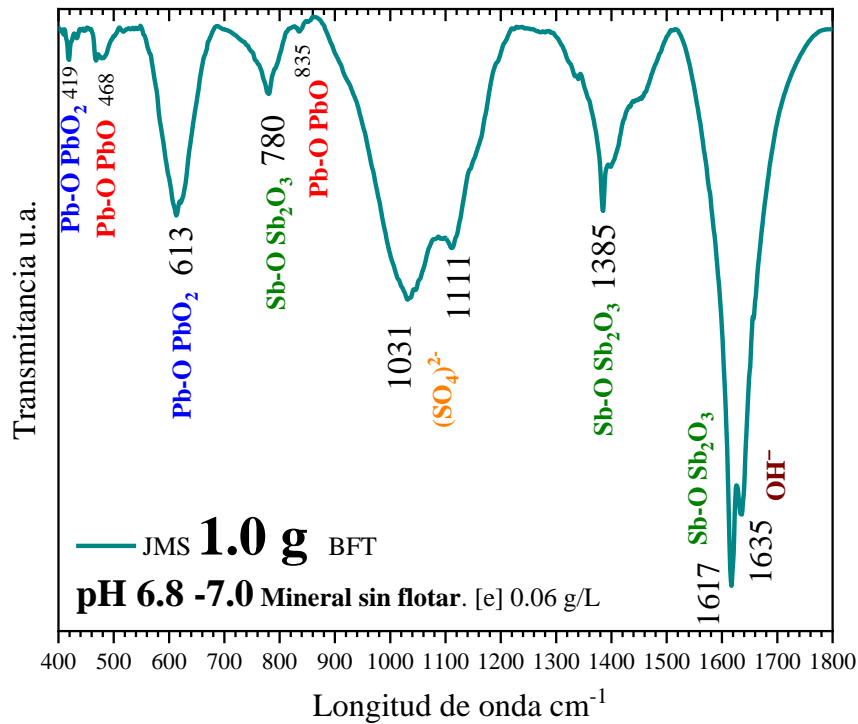


Figura IV.25 Espectro de IR de Jamesonita, mineral sin flotar pH 6.8 -7.0, 1.0 g/L BFT. 0.06 g/L de MIBC.

La figura IV.26 presenta el IR de la JMS sin flotar en condiciones de pH 9.0 y 1.0 g/L de BFT alrededor del 17 % w/w de JMS no flota y se mantiene en las colas la superficie de JMS como característica principal muestra una ancha e intensa banda de absorción de los enlaces S - O del ion sulfato con una sola banda indica la presencia de sulfato libre en la superficie es decir en estas condiciones el azufre superficial de la JMS se oxida durante la flotación el BFT no influyó en la protección de la oxidación del azufre superficial y el azufre responsable de la flotación sin colector de la JMS se encuentra oxida y debido a esta situación la JMS no flota.

Además de esta banda de absorción se presentan señales relativamente intensas de la oxidación del plomo y el antimonio en la superficie del mineral.

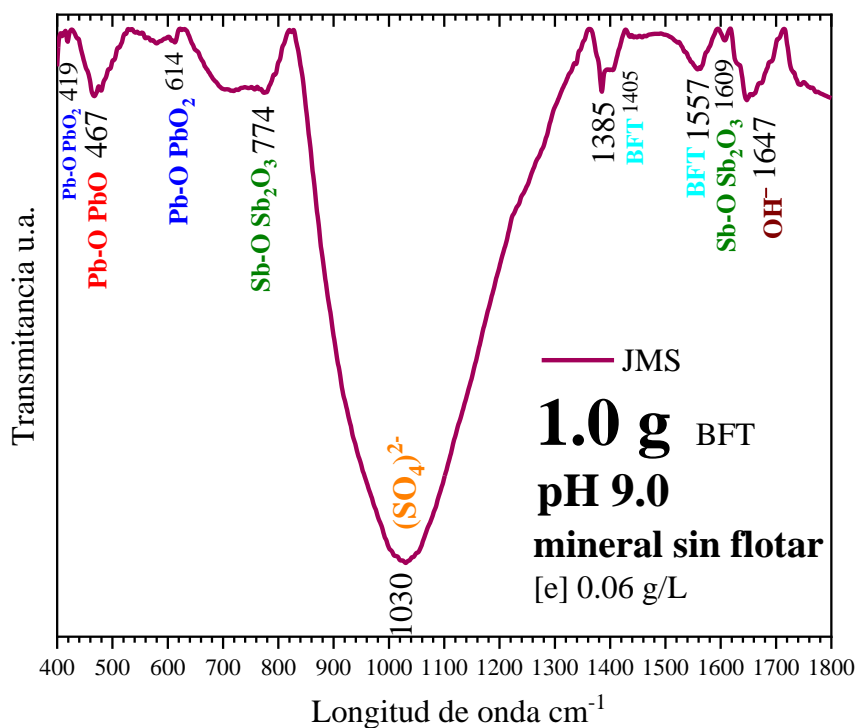


Figura IV.26 Espectro de IR de Jamesonita, mineral sin flotar pH 9.0, 1.0 g/L BFT, 0.06 g/L de MIBC.

#### IV. 2.1.4. pH de flotación 6.0

La flotación sin colector de jamesonita se llevó a cabo en presencia de diferentes cantidades de BFT a pH 6.0, este reactivo actúa como modificador superficial en el caso de la flotación sin colector de pirita el BFT en proporción de 1.0 g/L a pH inicial de 6.0 deprime al FeS<sub>2</sub> y solo flota alrededor del 20 % w/w en 10 minutos mientras en los primeros 30 segundos solo flota alrededor del 6 % w/w [36].

Se ha probado que el BFT actúa como depresor de pirita a pH 6.0 pero este como le puede afectar a otros sulfuros, en esta sección se analiza y determina el efecto del BFT a pH inicial 6.0 en la flotación de jamesonita. La figura IV.27 presenta las curvas de flotación de JMS en presencia de diferentes concentraciones de BFT a 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L a pH inicial de flotación 6.0. De la figura se remarcaron algunas particularidades, la velocidad de flotación

cambia a los dos minutos de flotación y esto se identifica por el cambio de pendiente de las curvas de flotación y esto es en general para todas las concentraciones de BFT analizadas.

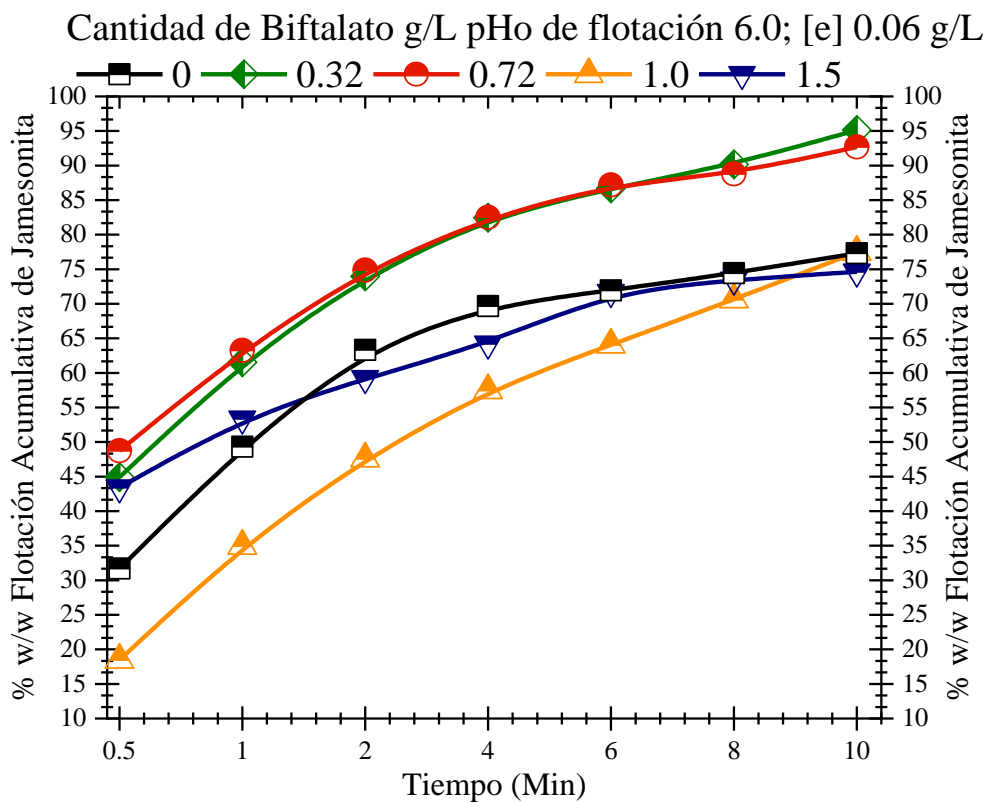


Figura IV.27 Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos) pHo 6.0.

Para las cantidades de BFT de 0.32 g/L y 0.72 g/L se tiene que este participa como activador superficial de JMS anteriormente se describió que la activación es debido a la disolución o bien, la ausencia de sulfatos metálicos, así como también debido a la absorción del BFT a la superficie de JMS y la débil presencia de óxidos de plomo y antimonio, esto permite que la flotación de JMS sea alta e inclusive en ausencia de un colector.

Para 0.32 g/L y 0.72 g/L de BFT la flotación de JMS a pH inicial de 6.0 y para los primeros 30 segundos de proceso es de alrededor del 44 % w/w y 48 % w/w respectivamente en 2 minutos se logra el 74% w/w, mientras que de 2 minutos a 10 solo se flota alrededor del 21% w/w.

Las condiciones químicas de la pulpa para lograr estas eficiencias de flotación son un pH 6.0 cabe citar que la adición de las diferentes proporciones de BFT a la pulpa causa la disminución del pH hasta un valor de 4.3, a continuación, este se ajusta con NaOH 0.1 M hasta 6.0 y entonces se inicia la flotación.

La pulpa con BFT da un potencial a +370 mV, el ajuste del pH a 6.0 disminuye el potencial quedando en + 300 mV aun así esto le da un carácter oxidante a la pulpa. Ni el pH ni el potencial sufren cambios al final de la flotación. La conductividad eléctrica de la pulpa disminuye al final de la prueba, esto debido a que los iones responsables de la conductividad como el ion ftalato es absorbido a las partículas de mineral y abandonan junto con estas la celda de flotación quedando en el concentrado.

Concentraciones mayores de BFT 1.0 y 1.5 g/L no conducen a incrementar la flotación de JMS a este pH inicial de 6.0, la mayor flotación acumulativa es muy similar a la obtenida sin la adición de BFT y es del 77 % w/w y 74 % w/w respectivamente. Es decir, el BFT puede actuar como depresor de JMS a pH inicial de 6.0 con concentraciones de BFT de 1.0 y 1.5 g/L. La figura IV.28 muestra el monitoreo del pH y del potencial óxido-reducción medido con el potenciómetro y referido al electrodo estándar de hidrógeno mediante la suma de +242 mV al valor medido.

Previo a la flotación se llevó a cabo el acondicionamiento de la pulpa de flotación registrando el pH y el potencial en cada modificación, la figura IV.28 muestra en seguimiento de las variables del pH y el potencial. De la gráfica se observa que a menor pH mayor potencial y mantiene un comportamiento contrario al pH, es visible que al finalizar la prueba ni el pH ni el potencial de pulpa final registran cambios significativos. El BFT es un reactivo que le da un carácter ácido a la solución y un potencial muy oxidante de +380 mV.



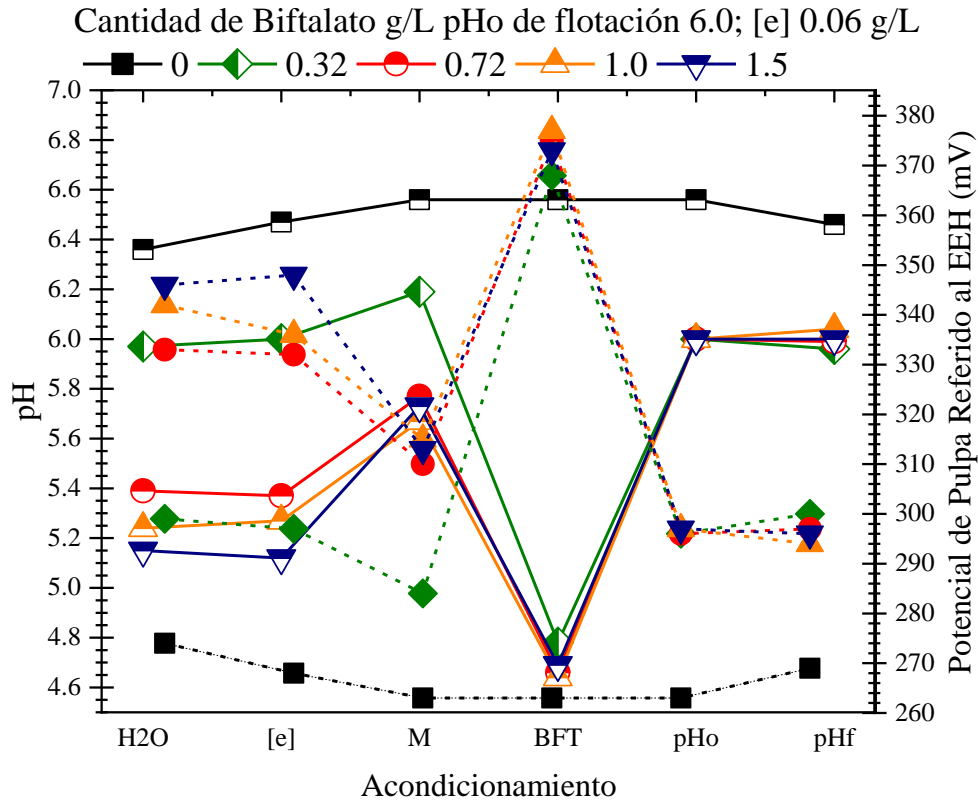


Figura IV.28 pH y potencial de la pulpa (PP) durante el acondicionamiento en presencia de 0 y 0.32 a 1.5 g/L de BFT a pHo 6.0. Las líneas continuas representan el pH y las punteadas el PP.

#### IV.2.1.5. Comportamiento de la flotación pH 11 en presencia de BFT.

El biftalato de potasio (BFT) se ha empleado previamente como agente depresor de pirita FeS<sub>2</sub> se ha encontrado que a pH 11 el BFT impide la flotación de pirita y por tal su presencia en el concentrado. En trabajos que anteceden a este la flotación de pirita después de 10 minutos es de tan solo el 10 % w/w, y en 30 segundos se tiene en el concentrado solamente el 1.5 % w/w de pirita, esto con solo 0.25 g/L de BFT.

Por tal razón en este trabajo de tesis se investiga el efecto del BFT en la flotación sin colector de jamesonita a pH 11. La figura IV.29 presenta las curvas de flotación para las diferentes

cantidades de BFT probadas, la velocidad de flotación cambia a los dos minutos y se tiene una separación del 62 % w/w, las mejores concentraciones de BFT son 0.32 g/L y 1.0 g/L con el 84 % w/w y 88 % w/w respectivamente.

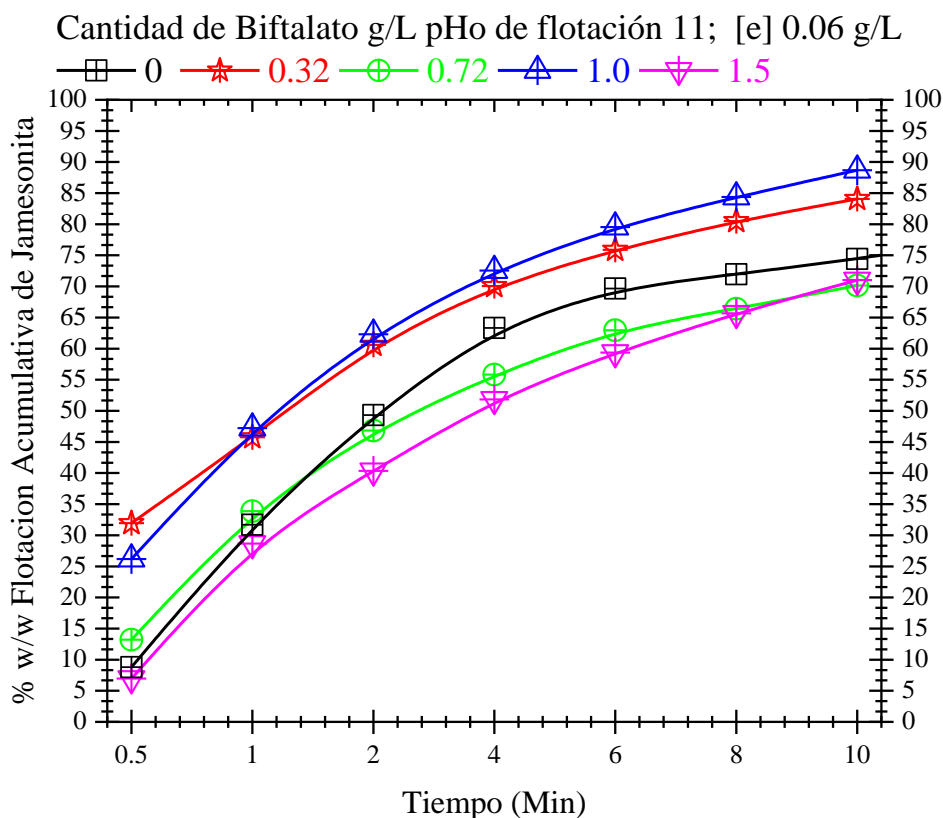
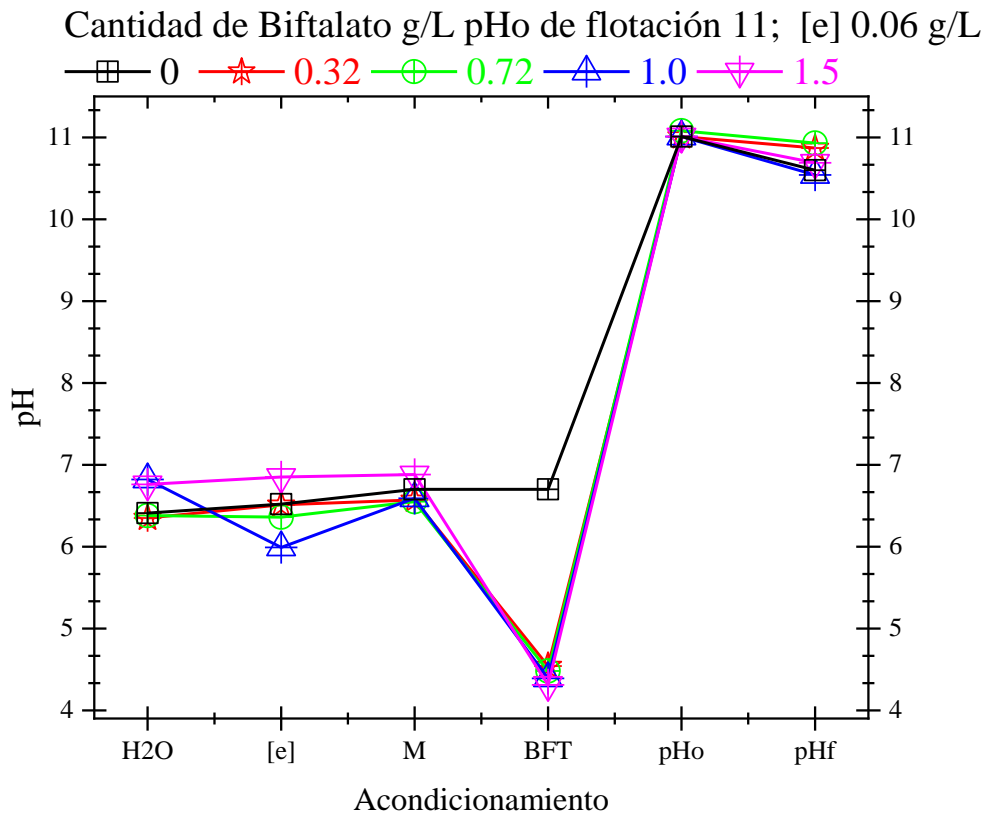


Figura IV.29 Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos) pHo 11.0. Conteniendo 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L de biftalato de potasio (BFT).

Con algunas concentraciones no se logran mayores recuperaciones incluso son menores que la prueba realizada sin BFT. El monitoreo del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación se muestra en la figura IV.30. La adición del mineral de JMS no genera cambios importantes en el pH de la pulpa sin embargo la adición del BFT lleva el pH hasta 4.3 a partir de este valor se lleva la pulpa a pH 11 adicionando NaOH 1.0 M. El pH al final decrece ligeramente debido al consumo de los iones hidroxilo  $\text{OH}^-$ .



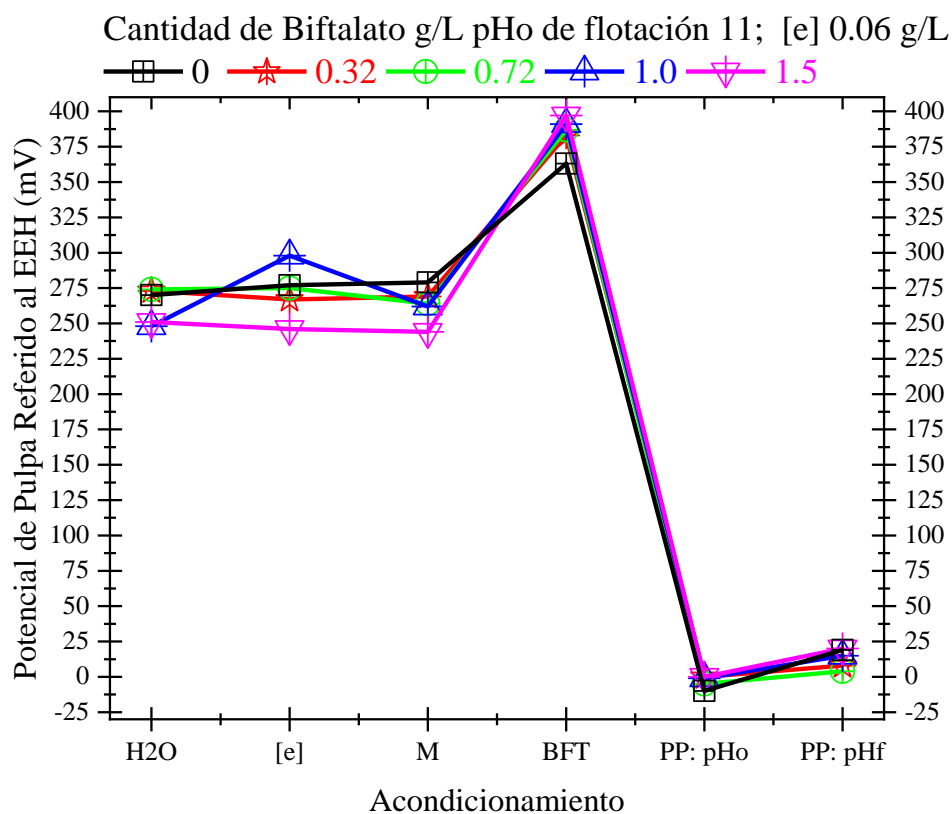
*Figura IV.30 Comportamiento del pH vs Etapa de acondicionamiento. pH de flotación 11.0, en presencia de 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L de BFT.*

Las mejores eficiencias de flotación con biftalato se llevan a cabo con un potencial reductor de -10 mV todos los resultados anteriormente descritos se obtuvieron con fuertes potenciales oxidantes. La figura IV.31 presenta el potencial de pulpa en función de la etapa de acondicionamiento.

El potencial reductor indica que la flotación de JMS se puede llevar a cabo tanto a potenciales oxidantes como reductores, como el obtenido a este pH 11.0 es decir, el BFT es un agente modificador que actúa eficientemente tanto a pH alcalino como ácido, en potenciales reductores u oxidantes.

La figura IV.31 muestra que el potencial tiende a variar ligeramente a potenciales oxidantes al final de la prueba de flotación quedando en valores de alrededor de +20 mV. Cabe destacar

que la flotación de JMS en medios oxidantes y en presencia de BFT es mayor a la recuperación en ambientes reductores, el potencial influye en la flotación en este caso esa influencia es de alrededor del 10 % w/w.



*Figura IV.31 Potencial óxido reducción referido al (electrodo estándar de hidrógeno) EEH. pH 11.0, en presencia de 0.32, 0.72, 1.0 y 1.5 g/L de BFT.*

La conductividad eléctrica de la pulpa con unidades de  $\mu\text{S}/\text{cm}$  tiene a decrecer al final de la prueba de flotación esto es un indicativo de la absorción del BFT a la superficie de la JMS el cual deja la celda de flotación junto con las partículas, el BFT es uno de los reactivos que aumentan la conductividad eléctrica, así como los iones  $\text{OH}^-$  y esto hace que el pH descienda ligeramente como se vio en la figura IV.30.

#### **IV.2.1.6. Influencia del ácido tánico en la flotación de JMS.**

El ácido tánico es un reactivo empleado para la separación de sulfuros por ejemplo calcopirita de pirita, se ha encontrado que el AT deprime a la pirita en pH alcalino o neutro y permite la flotación de calcopirita [47]. Se ha citado que el FeOOH presenta sitios activos para la absorción del AT, el hierro de la pirita debe oxidarse a FeOOH o  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  para que se absorba el AT [47].

En esta investigación se probaron diversas concentraciones del reactivo químico ácido tánico este es un compuesto de glucosa y ácidos fenólicos de fórmula  $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$  y se elabora artificialmente, aunque antiguamente se extraía de árboles, raíces de frutos y plantas. Tiene una masa molar de 1,701 g/mol.

La figura IV.32 muestra el comportamiento de la flotación de JMS en ausencia de colector y en presencia de diferentes cantidades de AT 0.25, 0.125 y 0.0625 g/L. Se observa que el AT en todos los casos deprime a la Jamesonita, en la prueba con solo espumante se tenía un 74 % w/w de separación mientras que en presencia de AT las eficiencias de flotación son mucho menores con solo 0.0125 g/L, se tiene el 19 % w/w cantidades con 0.0625 g/L igualmente se deprime la JMS, pero en menor grado.

Por ejemplo, el uso de 0.25 g/L de ácido tánico tienen un porcentaje acumulativo de flotación del 37 % w/w. En otros trabajos han probado diferentes extractos de tanino de árboles para mejorar la flotación de jamesonita encontrando que con el tanino de alerce se consigue una recuperación del 84.5 % [48] sin embargo lo encontrado en esta investigación es que el ácido tánico sintético no mejora la flotación de JMS. Además, el tanino de alerce deprime a la marmatita ( $\text{FeZnS}$ ), pirrotita, arsenopirita, pirita, cuarzo y calcita [48].

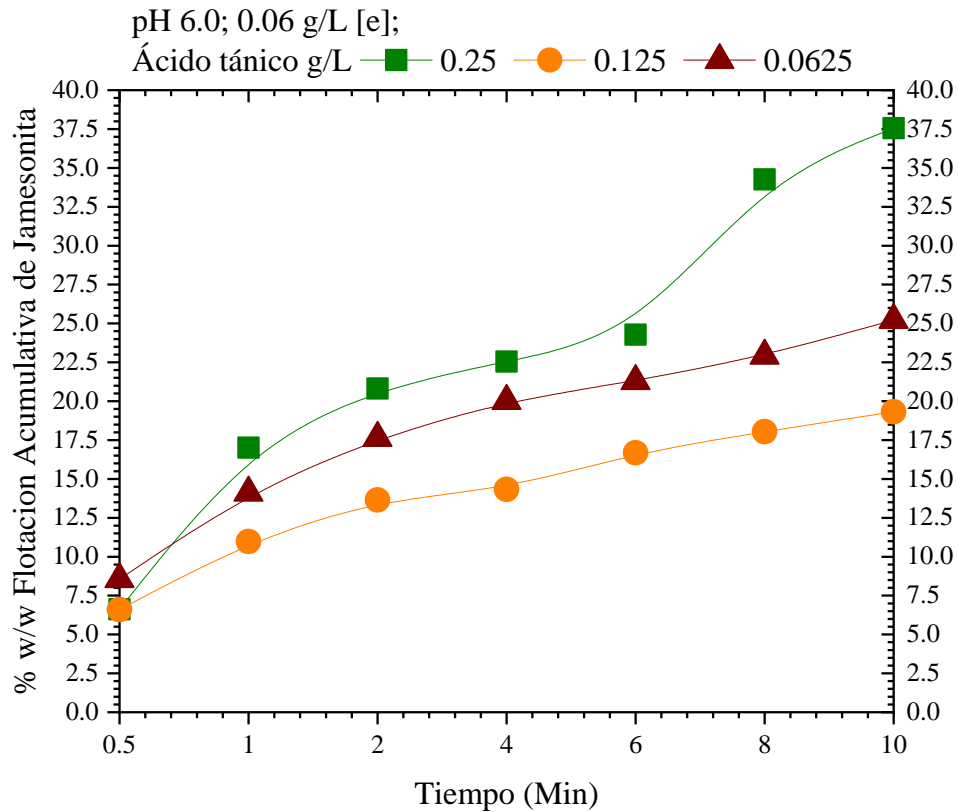
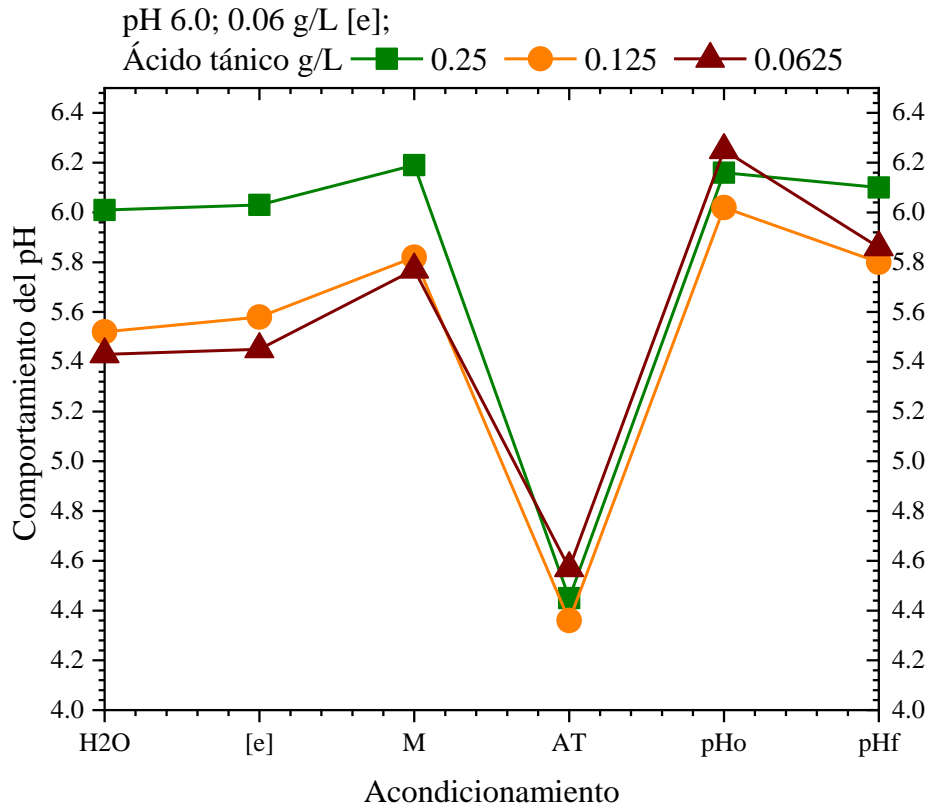


Figura IV.32 Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos), en presencia de 0.25, 0.125 y 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 6.0.

En este trabajo el AT en todas las concentraciones probadas deprime a la JMS. La figura IV.33 se muestra el comportamiento del pH durante el acondicionamiento, la concentración de espumante [e] 0.06 g/L y el mineral tienen poca influencia en el pH, pero la adición del AT como es de esperarse decrece el pH hasta valores de alrededor de 4.3 para cada una de las concentraciones analizadas.



*Figura IV.33 Comportamiento del pH en función de la etapa de acondicionamiento, en presencia de 0.25, 0.125 y 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 6.0.*

La flotación se lleva a cabo a pH ligeramente ácido 6.0 y se ajusta con NaOH 0.1 M, una vez ajustado se inicia la prueba de flotación al finalizar el pH disminuye ligeramente. El potencial de la pulpa de flotación conteniendo el ácido tánico en todas las concentraciones da un valor muy oxidante de alrededor de +390 mV este influye en la flotación de JMS el ajuste del pH decrece el PP y queda en +290 mV. Al finalizar la prueba el potencial de la pulpa incrementa su valor oxidante.

El PP es un indicativo de las reacciones que se llevan a cabo, en este caso las especies tienen a perder electrones de su último nivel de energía, por ejemplo, el plomo, el hierro, el azufre o el antimonio y estos se llegan a reducir formando óxidos e hidróxidos los cuales deprimen la superficie de la JMS.

El ácido tánico deprime a la jamesonita a pH inicial 6.0 ya sea con 0.25, 0.125 o 0.0625 g/L en investigaciones previas se ha documentado que el AT promueve la flotación [48] sin embargo en esta presente tesis de investigación revelan lo contrario. Por tal razón se exploró el efecto del pH inicial de flotación manteniendo constante la concentración de AT en 0.0625 g/L. La figura IV.34 muestra el comportamiento de la flotación acumulativa de la JMS.

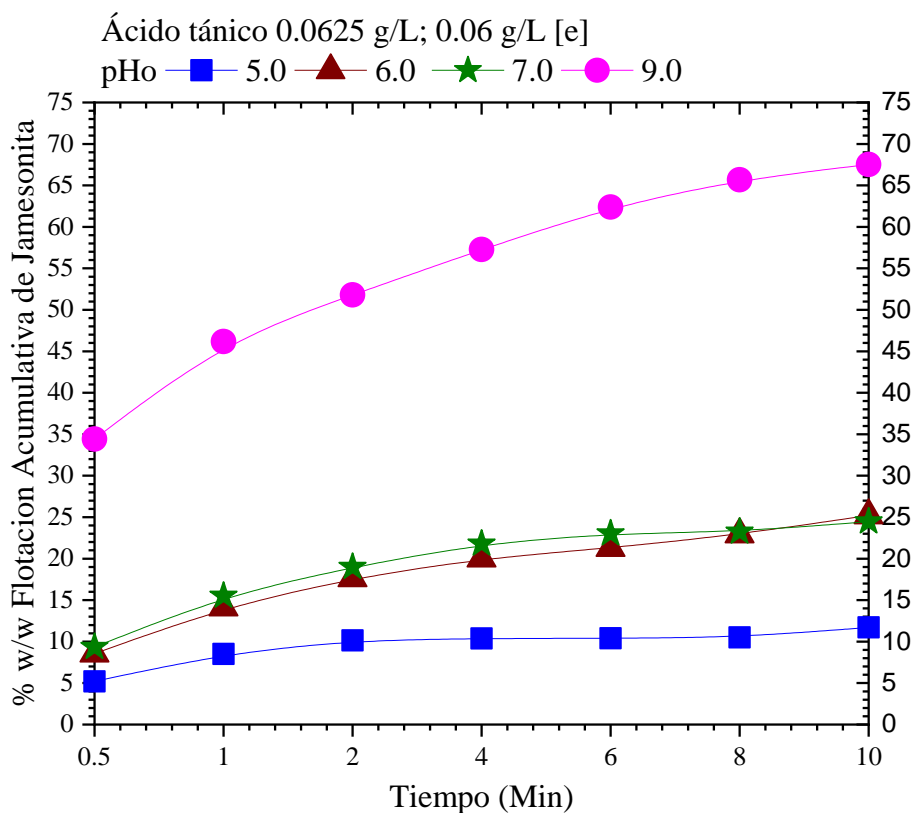


Figura IV.34 Porcentaje de flotación acumulativa de jamesonita vs tiempo (minutos), 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 5.0, 6.0, 7.0 y 9.0.

El pH inicial 5.0 deprime aún más a la JMS en presencia de 0.0625 g/L de AT y tiene un acumulativo después de 10 minutos de flotación del 11 % w/w y en los primeros 30 segundos es de solamente el 5 % w/w, el azufre libre en la superficie de la JMS es el principal responsable de la flotación sin colector, tal como sucede en estas pruebas el AT se absorbe



sobre el azufre, así como la formación de sulfatos e impiden su flotación al cubrir la especie hidrofóbica responsable de la flotación sin colector.

Similar situación sucede a pH 6.0 y 7.0 la JMS continúa deprimiéndose, no obstante, su máxima flotación acumulativa es de alrededor del 25 % w/w, sin embargo, cuando el pH es 9.0, la flotación acumulativa de JMS presenta valores del 67 % w/w es decir a pH alcalino el efecto depresor del AT se anula y la flotación de JMS es nuevamente importante.

De estudios previos se ha detectado que el ácido tánico es un depresor de pirita [48], si se busca evitar la flotación y no afectar la de la JMS debería efectuarse a pH preferentemente alcalino para deprimir a la pirita y flotar la JMS. De estas pruebas de flotación con el AT en concentración de 0.0625 g/L y a diferentes pH inicial de flotación 5.0, 6.0, 7.0 y 9.0 se tiene que al finalizar la prueba el pH desciende significativamente quedando en valores de 5.0, 5.8, 6.4 y 7.5 respectivamente.

Es decir, la superficie del mineral tiende a absorber los iones  $\text{OH}^-$ , a mayor pH la absorción es mucho mayor y esto causa la activación superficial de la JMS y la flotación mejora a pH 9.0. Cuando se tiene un pH 5.0 y en presencia de 0.0625 g/L de AT el mineral se deprime y solo flota el 11.5 % w/w esto se atribuye absorción del AT a la superficie de la JMS cubriendo sus superficies hidrofóbicas e impidiendo e impidiendo su flotación esto se efectúa a un potencial de pulpa de alrededor del +354 mV.

Mayores valores de pH inicial de flotación 6.0, 7.0 y 9.0 disminuyen el carácter oxidante de la pulpa y se analizan potenciales de +282 mV y +238 mV respectivamente al finalizar la prueba los valores registrados tienden a ser más oxidantes, esto por efecto de la aireación de la celda de flotación.

La figura IV.35 muestra los valores del potencial de pulpa referido al electrodo estándar de hidrógeno durante el acondicionamiento al inicio y final de la prueba de flotación se observa que el PP aumenta al concluir la flotación.

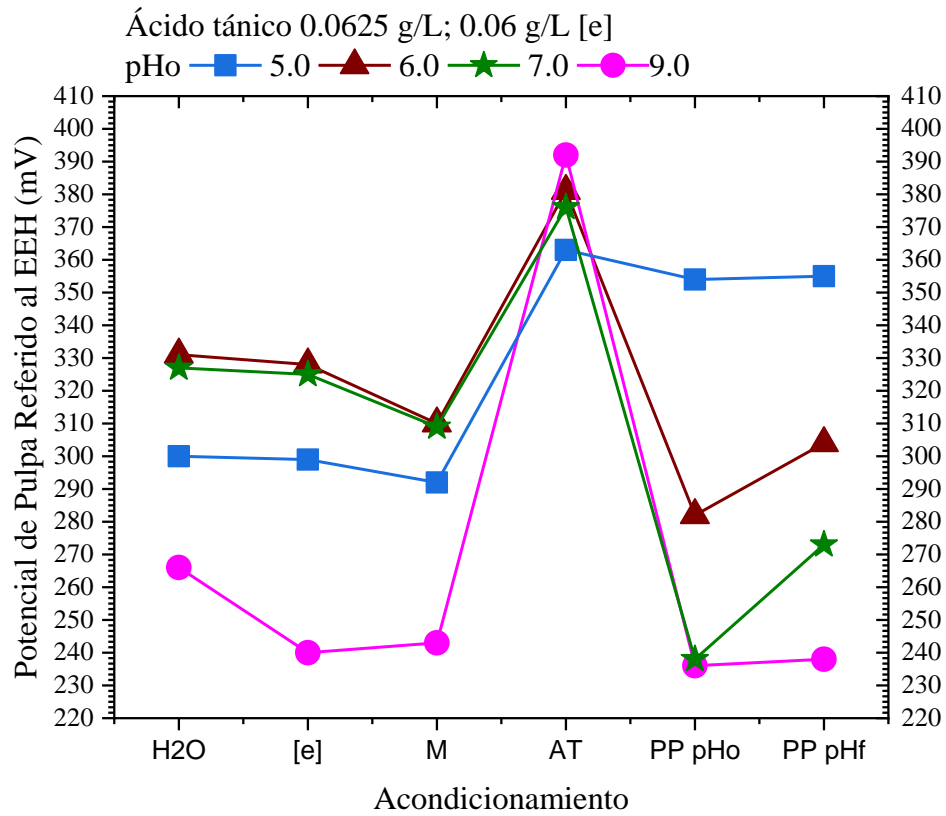


Figura IV.35 Potencial óxido reducción referido al (electrodo estándar de hidrógeno) EEH. 0.0625 g/L de ácido tánico AT a pHo 5.0, 6.0, 7.0 y 9.0.

## Conclusiones.

El mineral obtenido de las minas de Zimapán, Hidalgo, México está constituido de una sola fase de jamesonita ( $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ ) (JMS) de sistema cristalino monoclinico, constituida de partículas alargadas de bordes lisos y angulares característicos de su crecimiento cristalino tipo acicular. La superficie de JMS fresca analizada por FTIR presenta bandas de enlace débiles de los óxidos de plomo  $\text{PbO}$  y  $\text{PbO}_2$  y de los enlaces  $\text{Sb-O}$  del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  así como la presencia de sulfatos debido a la oxidación superficial del azufre de la JMS.

La JMS flotada en ausencia de BFT y solamente usando espumante MIBC 0.06 g/L es de alrededor de un 77 % w/w mientras que el 33 % w/w restante no flota y se queda en las colas, esta nula flotación es debido al incremento de la intensidad de las bandas del  $\text{Pb-O}$  del  $\text{PbO}_2$ , del  $\text{PbO}$ , del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  así como la formación de compuestos enlazados con el metal de manera mono dentada representada por la división de la banda principal del sulfato en tres bandas de absorción excepto a las señales de los sulfatos, las bandas de absorción de los óxidos  $\text{Pb}$  y  $\text{Sb}$  se presenta en la jamesonita flotada.

En presencia de 0.32 g/L de BFT y a un pH 6.8-7.0 la flotación de la JMS se ve afectada obteniendo solamente en 10 minutos el 57% w/w, 43% del mineral no flota quedándose en las colas, mayores concentraciones activan la superficie de JMS y flota el 73 % w/w, 87 % w/w y 97 % w/w con concentraciones de BFT de 0.72 g/L, 1.0 g/L y 1.5 g/L respectivamente.

La menor flotación de JMS con 0.32 g/L a pH inicial 6.8-7.0 se debe a la naturaleza superficial de las partículas, el infrarrojo indica la absorción del BFT de manera abundante, así como la reducción de la intensidad de las bandas de los enlaces  $\text{Pb-O}$  y  $\text{Sb-O}$  así como la disolución de las señales de sulfato.

La flotación de JMS presenta las mejores eficiencias cuando se lleva a cabo a pH 6.8-7.0 con 1.0 g/L y 1.5 g/L de BFT siendo estas del 87 % w/w y 97 % w/w respectivamente debido a la no oxidación del azufre a sulfato y la ligera oxidación de los metales determinado por la presencia de las bandas de absorción de los enlaces  $\text{Pb-O}$ . Solo los enlaces  $\text{Sb-O}$  presentan una relativa fuerte intensidad.

La JMS presente en las colas, mineral sin flotar, en diferentes condiciones químicas de la pulpa a pH 6.9-7.0, pH 9.0 con 0.32 g/L o 1.0 g/L es debido principalmente a la oxidación del azufre superficial, formando sulfatos los cuales son detectados por la técnica infrarrojo formando superficialmente compuestos monodentados con tres bandas de absorción y bidentado con cuatro señales.

La JMS a pH inicial 6.0 y conteniendo 0.32 g/L y 0.72 g/L de BFT flota eficientemente obteniendo alrededor del 95 % w/w de separación, el BFT es un buen activador de jamesonita a pH ligeramente ácido con potenciales de pulpa +300 mV, en tanto bajo las mismas condiciones de pH, potencial, pero concentraciones mayores de BFT 1.0 g/L y 1.5 g/L resultan nocivos en la flotación de JMS.

La JMS flotada a pH 11.0 es eficiente con concentraciones de BFT de 0.32 g/L y 1.0 g/L alcanzando una recuperación del 84 % w/w y 87 % w/w respectivamente. El BFT no deprime a la JMS a este pH a pesar de llevarse a cabo la flotación en potenciales de pulpa reductores. La conductividad eléctrica de la pulpa de flotación a pH inicial 11 disminuye al final de la prueba debido a la absorción del BFT a la superficie de JMS y sale de la pulpa quedando en las partículas concentradas.

El ácido tánico deprime a la JMS en concentraciones de 0.25 g/L, 0.125 g/L y 0.0625 g/L esto a un pH inicial de 6.0 y potenciales de pulpa oxidantes de +290 mV, obteniendo máximas flotaciones acumulativas de 37% w/w, 19 % w/w y 25 % w/w respectivamente. A pH alcalino el efecto depresor del ácido tánico se anula y la flotación de JMS es significativamente alta.

## **Bibliografía.**

- [1] Dong, Z., Jiang, B., Guo, X., Xiong, H., Yang, B., Xu, B., & Jiang, W. (2023). **Separation of mixture of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS, PbS-FeS by vacuum distillation.** *Vacuum*, 214, 112120.
- [2] Prengaman, R. D. (2006). **New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead–acid batteries.** *Journal of power sources*, 158(2), 1110-1116.
- [3] Nnzeke, N., & Buerger, M. (1957). **The crystal structure of jamesonite, FePb<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>14</sub>.** *Z. Kristallogr*, 109, 161-183.
- [4] Comodi, P., Balić-Žunić, T., Fastelli, M., Hanfland, M., Collings, I., & Zucchini, A. (2023). **The High-Pressure Phase Transition in Jamesonite: A Single-Crystal Synchrotron X-ray Diffraction Study.** *Crystals*, 13(8), 1258.
- [5] Ma, X., Ralph, J., Zhang, J., Que, X., Prabhu, A., Morrison, S. M., ... & Lehnert, K. (2023). **OpenMindat: Open and FAIR mineralogy data from the Mindat database.** *Geoscience Data Journal*.
- [6] Zhou, X., Zhao, C., Chen, J., & Feng, Y. (2023). **The effect of composition changes on the structure and electronic properties of jamesonite: a DFT study.** *RSC advances*, 13(38), 26516-26527.
- [7] Gaudin, A. M., & Finkelstein, N. P. **Interactions in the System Galena–Potassium Ethyl Xanthate–Oxygen.** *Nature*, 207(4995), 389-391.
- [8] Zhao, C. H., Chen, J. H., Li, Y. Q., Qian, H. E., & Wu, B. Z. (2015). **Electronic structure and flotation behavior of complex mineral jamesonite.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(2), 590-596.
- [9] Lager, T., & Forssberg, E. (1989). **Comparative study of the flotation properties of jamesonite and stibnite.** *Scandinavian Journal of metallurgy*, 18(3), 122-130.
- [10] Lager, T., & Forssberg, K. S. E. (1989). **Beneficiation characteristics of antimony minerals a review-part 1.** *Minerals Engineering*, 2(3), 321-336.
- [11] Chen, J., Li, Y., Long, Q., Wei, Z., & Chen, Y. (2011). **Improving the selective flotation of jamesonite using tannin extract.** *International Journal of Mineral Processing*, 100(1-2), 54-56.

- [12] Zhang, Q., Hu, Y. H., Jing, X. U., & Chen, T. J. (2006). **FTIR spectroscopic study of electrochemical flotation of jamesonite-diethyldithiocarbamate system**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16(2), 493-496.
- [13] Huang, H., & Wei, S. U. N. (2010). **Effect of 2-aminothiophenol on the separation of jamesonite and marmatite**. Mining Science and Technology (China), 20(3), 425-427.
- [14] Deng, H., & Xu, S. (1990). **Mechanism of flotation of jamesonite and separation of marmatite** [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 6, 15-18.
- [15] Liu, R., Guo, Y., Wang, L., Sun, W., Tao, H., & Hu, Y. (2015). **Effect of calcium hypochlorite on the flotation separation of galena and jamesonite in high-alkali systems**. Minerals engineering, 84, 8-14.
- [16] Valdivieso, A. L., Cervantes, T. C., Song, S., Cabrera, A. R., & Laskowski, J. S. (2004). **Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector**. Minerals engineering, 17(9-10), 1001-1006.
- [17] Silvestre, M. O., Pereira, C. A., Galery, R., & Peres, A. E. C. (2009). **Dispersion effect on a lead–zinc sulphide ore flotation**. Minerals Engineering, 22(9-10), 752-758.
- [18] Liu, R. Q., Sun, W., Hu, Y. H., & Xiong, D. L. (2006). **Depression mechanism of small molecular mercapto organic depressants on flotation behavior of complex sulfides**. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 16(4), 746-751.
- [19] Sun, W., Liu, R. Q., & Hu, Y. H. (2005). **Research on depression mechanism of jamesonite and pyrrhotite by organic depressant DMPS**. Mining and Metallurgical Engineering, 25(6), 31-34.
- [20] Xiong, D. L., Hu, Y. H., Qing, W. Q., & He, M. F. (2006). **Synthesis of glycerine-xanthate and its depressing mechanism in separation of marmatite from arsenopyrite**. Journal of Central South University of Technology, 13(6), 678-682.
- [21] Chen, J. H., Li, Y. Q., & Long, Q. R. (2010). **Molecular structures and activity of organic depressants for marmatite, jamesonite and pyrite flotation**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20(10), 1993-1999.
- [22] Sun, W., Han, H., Tao, H., & Liu, R. (2015). **Study on the flotation technology and adsorption mechanism of galena–jamesonite separation**. International Journal of Mining Science and Technology, 25(1), 53-57.

- [23] Huang, W., Gu, G., Chen, X., & Wang, Y. (2021). **Effect of compound phosphate collector on flotation separation of jamesonite from marmatite and insights into adsorption mechanism.** *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 57.
- [24] Pouchert, Charles J. **The Aldrich library of infrared spectra**, 1981.
- [25] Yan F. X. **Modern optical instruments analysis.** Shanghai: East China Normal University Press; 1992.
- [26] Yu, R. L., Qiu, G.Z., Hu, Y.H., Qin, W.Q., 2006. **Study on mechanism of diethyldithiocarbamate with jamesonite by spectro electrochemistry.** *Min. Metall. Eng.* 26 (1), 29–31.
- [27] Chen, X., Gu, G., Zhu, R., & Wang, C. (2019). **Selective separation of chalcopyrite from jamesonite with guar gum.** *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 55(1), 237-247.
- [28] Buckley, A. N., Hope, G. A., Parker, G. K., Steyn, J., & Woods, R. (2017). **Mechanism of mixed dithiophosphate and mercaptobenzothiazole collectors for Cu sulfide ore minerals.** *Minerals Engineering*, 109, 80-97.
- [29] Lin, W., Tian, J., Ren, J., Xu, P., Dai, Y., Sun, S., & Wu, C. (2016). **Oxidation of aniline aerofloat in flotation wastewater by sodium hypochlorite solution.** *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 785-792.
- [30] Derzsi, M., & Colognesi, D. (2010). **Inelastic neutron scattering and DFT study of potassium hydrogen phthalate.** *Journal of Molecular Structure*, 967(1-3), 89-93.
- [31] Miniewicz, A., & Bartkiewicz, S. (1993). **On the electro-optic properties of single crystals of sodium, potassium and rubidium acid phthalates.** *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 2(4), 157-163.
- [32] Amuthambigai, C., Guzman-Afonso, C., Torres, M. E., & Shajan, X. S. (2016). **Optical, spectral and dielectric studies of l-histidine added potassium hydrogen phthalate crystals.** *Optik*, 127(6), 3292-3298.
- [33] Medina, J. T., Pérez, M. R., Beas, E. P., Domínguez, I. A., Guerrero, M. U. F., Ruiz, A. M. T., ... & Hernández, F. R. B. (2021). **Surface Characterization of Concentrated Jamesonite, in the Collectorless Flotation, in Acid, Neutral, and Alkaline Medium.** In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2021* (pp. 543-550). Springer International Publishing.

- [34] Pérez, M. R., Medina, J. T., Beas, E. P., Domínguez, I. A. R., Guerrero, M. U. F., Ruiz, A. M. T., ... & Hernández, F. R. B. (2022). **Surface Modification of Jamesonite During Flotation; Effect of the Presence of Ferric Ion**. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2022* (pp. 431-441). Cham: Springer International Publishing.
- [35] Terrazas Medina Jazmín (2021). **Depresión y activación de jamesonita durante la flotación sin colector**.
- [36] Tandi-Padilla, A., González-Martínez, L., Reyes-Pérez, M., Pérez-Labra, M., Juárez-Tapia, J. C., & Reyes-Domínguez, I. A. (2025). **Depresión de pirita durante la flotación sin colector en presencia de biftalato de potasio**. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*.
- [37] Mussini, T., Cicognini, M., Longhi, P., Rondinini, S., & Covington, A. K. (1984). **Standard pH values for potassium hydrogenphthalate reference buffer solutions in 10, 30 and 50%(w/w) 1, 4-dioxane/water mixed solvents at temperatures from 288.15 to 318.15 K**. *Analytica chimica acta*, **162**, 103-111.
- [38] Aghazadeh, S., Mousavinezhad, S. K., & Gharabaghi, M. (2015). **Chemical and colloidal aspects of collectorless flotation behavior of sulfide and non-sulfide minerals**. *Advances in colloid and interface science*, **225**, 203-217.
- [39] Nakamoto, K. (1978). **Inorganic Compounds, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Vol. 1. Part II.
- [40] Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S., & Osseo-Asare, K. (2010). **The role of carbonate ions in pyrite oxidation in aqueous systems**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(6), 1777-1789.
- [41] Caldeira, C. L., Ciminelli, V. S. T., Dias, A., & Osseo-Asare, K. (2003). **Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer**. *International Journal of Mineral Processing*, **72**(1-4), 373-386.
- [42] Hug, S. J. (1997). **In Situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions**. *Journal of colloid and interface science*, **188**(2), 415-422.
- [43] Reyes, M. (2013). **Modificación superficial de mineral de pirita y precipitados de Hierro: comportamiento en medios acuosos y de molienda** (Doctoral dissertation, Thesis doctoral, Morelia Michoacán México).



- [44] Reyes, M., Herrera, G., Escudero, R., Patiño, F., Reyes, I. A., Flores, M., ... & Barrientos, F. (2022). **Surface spectroscopy of pyrite obtained during grinding and its magnetisation.** *Minerals*, 12(11), 1444.
- [45] Reyes, M., Martínez Rojo, E., Escudero, R., Patiño, F., Reyes, I. A., Flores, M. U., ... & Barrientos, F. R. (2023). **Depression of arsenopyrite during collectorless flotation in presence of aqueous metal ions and inorganic compounds.** *Minerals*, 13(9), 1200.
- [46] Comodi, P., Balić-Žunić, T., Fastelli, M., Hanfland, M., Collings, I., & Zucchini, A. (2023). **The High-Pressure Phase Transition in Jamesonite: A Single-Crystal Synchrotron X-ray Diffraction Study.** *Crystals*, 13(8), 1258.
- [47] Sun, D., Li, M., Zhang, M., Cui, R., Yang, Z., Yu, L., ... & Yao, W. (2023). **Utilization and Mechanisms of Tannic Acid as a Depressant for Chalcopyrite and Pyrite Separation.** *ACS omega*, 8(33), 30474-30482.
- [48] Chen, J., Li, Y., Long, Q., Wei, Z., & Chen, Y. (2011). **Improving the selective flotation of jamesonite using tannin extract.** *International Journal of Mineral Processing*, 100(1-2), 54-56.