UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías

Licenciatura en ingeniería
Minero-metalúrgica

T E S I S

Estudio superficial de pirita obtenida durante la flotación sin colector

Para obtener el título de

Licenciada en Ingeniería Minero-Metalúrgica

Presenta

Esmeralda Camacho Gutiérrez

Director

Dr. Martín Reyes Pérez

Codirector (a)

Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Comité tutorial

Dr. Julio Cesar Juárez Tapia
Dr. Miguel Pérez Labra

Pachuca de Soto, Hidalgo., Mayo, 2025

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 25 de octubre de 2024

Número de control: ICBI-D/1285/2024
Asunto: Autorización de impresión.

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

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Egresada de la Licenciatura en Ingeniería Minero Metalúrgica **Esmeralda Camacho Gutiérrez,** quien presenta el trabajo de titulación **"ESTUDIO SUPERFICIAL DE PIRITA OBTENIDA DURANTE LA FLOTACIÓN SIN COLECTOR",** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente: Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández

Secretario: Dr. Julio César Juárez Tapia

Vocal: Dr. Martín Reyes Pérez

Suplente: Dr. Miguel Pérez Labra

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez
Director del ICBI

GVR/YCC

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001
direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
vergarar@uaeh.edu.mx

Índice.

Índice. 3
Resumen 5
Abstract 6
Agradecimientos 7
Lista de tablas 8
Lista de figuras 9
Capítulo I 12
I.1 Introducción. 12
I.2 Justificación 17
I.3 Objetivo General 19
I.4 Objetivos Particulares 19
Capítulo II 20
II.1 Estructura y propiedades de la pirita 20
II.2 Teoría y principios de flotación 23
II.2.1 Colectores. 26
II.2.2 Espumantes. 28
II.2.3 Modificadores 29
II.2.4 Celdas mecánicas de flotación 30
II.2.5 Flotación sin colector 32
II.3 Mecanismos de oxidación de la pirita 34
II.4 Óxidos e hidróxidos de hierro 38
II.5 FTIR de superficies de FeS_2 41
II.6 Antecedentes de la flotación y oxidación de pirita. 47
Capítulo III Experimentación 51
III.1 Materiales y equipo 51
III.2 Procedimiento experimental 55
Capítulo IV Resultados y discusión. 57
IV.1 Caracterización del mineral de pirita 57
IV.2 Flotación – depresión de pirita en función del pH 63
IV.3 Influencia del cemento portland (CPO) 76

IV.4 Efecto del Na_2CO_3 en la flotación de pirita; pH alcalino. 86
IV.5 Depresión de pirita con Na_2CO_3 a pH ácido (6.0) 91
IV.6 Depresión de pirita con ion ferroso Fe^{2+} 98
Conclusiones 105
Bibliografía 107

Resumen

La pirita es un mineral natural es un di sulfuro de hierro FeS_2 se encuentra de manera abundante en todos los yacimientos minerales de metales base, es una impureza metálica y durante la separación por flotación se busca modificar su superficie mediante reactivos químicos orgánicos e inorgánicos con la finalidad de deprimir su flotación y evitar la contaminación del concentrado de Cu, Pb o Zn con pirita. En el presente trabajo de tesis se evaluará el efecto depresor del pH, cemento portland ordinario (CPO), carbonato de sodio Na2CO3, tanto en medio ácido como alcalino y empleando ion ferroso durante la flotación sin colector de pirita. La pirita usada para este estudio es un mineral con una composición de 43.71 % v/v de hierro, 54.12 % de azufre, 0.037 % de silicio, 0.014 % de cobre, 0.01 % de plomo y 0.004 % de zinc principalmente. El espectro de difracción de rayos X muestra a la pirita como la única fase cristalina mayoritaria presente, las partículas son de aspecto prismático de bordes lisos y angulados. La pirita de superficie fresca para las pruebas de flotación analizada por FTIR muestra una fuerte banda de enlace S – S en 416 cm^{-1}, el enlace Fe – O de la lepidocrocita y akaganeita en 454 cm^{-1} y 510 cm^{-1} respectivamente, así como la banda principal del ion sulfato y del OH ubicadas en 1051 cm^{-1} y 1571 cm^{-1}.

El pH de flotación sin colector de pirita afecta la separación del mineral a pH 10, 11 y 12 se obtienen eficiencias de flotación del 73, 52 y 40 % w/w respectivamente en tanto en un rango de pH de 2 a 9 se tiene el 90 % w/w de separación. El CPO en proporciones de 720 mg/L a pH 6.0 y un potencial de pulpa de +320 mV deprime significativamente al FeS_2, obteniendo en 30 segundos de flotación el 2.8 % w/w y un acumulativo en 10 minutos de proceso del 20 % w/w, esto es debido a la adsorción de los componentes del CPO detectando en la superficie de la pirita mediante FTIR los enlaces de Si-O, Al-O, Fe-O, SO_4^{2-}, Ca-O, el OH^- y C=O de los silicatos di y tri cálcicos, belita Ca_2SiO_4 y alita Ca_3O_5Si, del aluminato tricálcico $Al_2Ca_3O_6$ celita, goethita Fe_2O_3* H_2O, de los sulfatos coordinados con el hierro ferroso, de la cal, y de la adsorción de agua y del carbonato de calcio.

La adición de Na_2CO_3 a la pulpa de flotación en proporciones de 360, 720 mg/L y en un medio alcalino de pH 9.4 deprime a la pirita obteniendo en el concentrado el 55 % w/w acumulativo después de 10 minutos de flotación, en comparación con la flotación sin colector y sin depresor la pirita a este pH alcalino flota en alrededor del 89 %w/w, este reactivo logra deprimir alrededor a la pirita en un 34 %. Mientras que en un pH de flotación ligeramente ácido 6.0 y con 1000 mg/L de Na_2CO_3 se deprime un máximo del 29 %. Esto es debido a la presencia de los enlaces Fe – O de la lepidocrocita, akaganeita, goethita y siderita con las bandas de vibración ubicadas en 463 cm^{-1}, 620 cm^{-1}, 638 cm^{-1} y 877 cm^{-1} respectivamente, le cual le da un ligero carácter hidrofílico a la superficie y se deprime.

El ion ferroso afecta la flotación de pirita cuando la pulpa contiene 300 mg/L de Fe^{2+} a pH 6.0 se obtiene un concentrado del 25 % w/w de pirita, esta acción depresiva se le atribuye a las fases detectadas vía FTIR como la lepidocrocita γ - FeOOH, akaganeita β – FeOOH, schwertmanita $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$ y una intensa banda asignada al ion sulfato libre en la superficie del mineral de pirita

Abstract

Pyrite is a natural mineral, it is an iron disulfide FeS_2, it is found abundantly in all mineral deposits of base metals, it is a metallic impurity and during separation, through flotation, its surface is sought to be modified using organic and inorganic chemical reagents with the purpose of depressing its flotation and avoiding contamination of the Cu, Pb or Zn concentrate with pyrite. In this thesis work, the depressant effect of pH, ordinary Portland cement (CPO), sodium carbonate Na_2CO_3 both in acidic and alkaline medium and using ferrous ion during collectorless flotation of pyrite will be evaluated.

The pyrite used for this study is a mineral with a composition of 43.71% v/v iron, 54.12% sulfur, 0.037% silicon, 0.014% copper, 0.01% lead and 0.004% zinc mainly. The X-ray diffraction spectrum shows pyrite as the only major crystalline phase present, the particles have a prismatic appearance with smooth and angled edges. Fresh surface pyrite for flotation tests analyzed by FTIR shows a strong S–S bonding band at 416 cm^{-1}, Fe–O bonding of lepidocrocite and akageneite at 454 cm^{-1} and 510 cm^{-1} respectively, as well as the main band of the sulfate ion and OH^- located at 1051 cm^{-1} and 1571 cm^{-1}.

The pH of collectorless flotation of pyrite affects the separation of the mineral at pH 10, 11 and 12, flotation efficiencies of 73, 52 and 40 % w/w are obtained respectively, while in a pH range of 2 to 9 the 90% w/w separation. The CPO in proportions of 720 mg/L at pH 6.0 and a pulp potential of +320 mV significantly depresses the FeS_2, obtaining 2.8 % w/w in 30 seconds of flotation and a cumulative 20 % w/w in 10 minutes of process. w, this is due to the adsorption of the CPO components detecting on the pyrite surface by FTIR the bonds of Si-O, Al-O, Fe-O, SO_4^{-2}, Ca-O, OH- and C= Or of the di and tri calcium silicates, belite Ca_2SiO_4 and alite Ca_3O_5Si, of the tricalcium aluminate $Al_2Ca_3O_6$ celite, goethite Fe_2O_3* H_2O, of the sulfates coordinated with ferrous iron, of lime, and of the adsorption of water and calcium carbonate.

The addition of Na_2CO_3 to the flotation pulp in proportions of 360, 720 mg/L and in an alkaline medium of pH 9.4 depresses the pyrite, obtaining 55% cumulative w/w in the concentrate after 10 minutes of flotation, compared With the collectorless flotation and without a depressor, the pyrite at this alkaline pH floats at around 89% w/w, this reagent manages to depress the pyrite by around 34%. While at a slightly acidic flotation pH of 6.0 and with 1000 mg/L of Na_2CO_3 a maximum of 29 % is depressed. This is due to the presence of Fe - O bonds of lepidocrocite, akageneite, goethite and siderite with the vibration bands located at 463 cm^{-1}, 620 cm^{-1}, 638 cm^{-1} and 877 cm^{-1} respectively, le which gives a slight hydrophilic character to the surface and is depressed.

The ferrous ion affects the flotation of pyrite when the pulp contains 300 mg/L of Fe^{2+} at pH 6.0, a concentrate of 25% w/w of pyrite is obtained. This depressive action is attributed to the phases detected via FTIR such as lepidocrocite γ–FeOOH, akaganeite β–FeOOH, schwertmannite Fe8O8(OH)6(SO4) and an intense band assigned to the free sulfate ion on the surface of the pyrite mineral

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al **Dr. Martín Reyes Pérez**, mi asesor y director de tesis, cuya orientación experta y compromiso han sido fundamentales en la culminación de este trabajo académico. Agradezco sinceramente su apoyo, paciencia y generosidad al compartir su conocimiento. Este logro no habría sido posible sin su guía y aliento constante. Gracias, por ser un mentor excepcional y un modelo para seguir en mi desarrollo académico y profesional.

Rosa Angélica Gutiérrez Ramírez, mi madre y mi mayor fuente de inspiración, por ser mi fuente inagotable de apoyo, motivación y amor incondicional a lo largo de este viaje académico. Su sacrificio, paciencia y constante aliento han sido fundamentales para alcanzar este logro. Gracias a su ejemplo de perseverancia y dedicación, he encontrado la fuerza para superar los desafíos y seguir adelante en cada etapa de este camino. Sus consejos sabios y palabras de aliento han sido el motor que me impulsa a dar lo mejor de mí en cada momento.

Gracias por siempre apoyarme, motivarme y alentarme y brindarme todas las herramientas para seguir adelante en todo momento, tu confianza en mí ha sido fundamental para mi crecimiento profesional y académico. Mamá, este logro también es tuyo. Sin ti, nada de esto habría sido posible. Te amo infinitamente.

Gabriela Rodríguez Cabrera, mi amiga y confidente, cuyo apoyo y motivación han sido fundamentales en mi camino académico y personal. Tu motivación y consejos me ha impulsado a superar obstáculos y alcanzar metas. Gracias por estar siempre ahí, por tu amistad sincera y por creer en mí incluso cuando yo dudaba.

Y finalmente a todas aquellas personas que me acompañaron en mi trayecto académico y en el proceso de este trabajo, gracias.

Lista de tablas

Tabla II.1 Óxidos, Óxidos-hidróxidos e hidróxidos [33]. 38
Tabla 3.1 Reactivos químicos empleados 51
Tabla 4.1 Composición química del mineral de pirita 57

Lista de figuras

Figura II.1. Estructura de Pirita [23]. 22

Figura II.2 Componentes en el sistema de flotación [24] 24

Figura II.3 Unión selectiva de partículas hidrofóbicas a las burbujas de aire [25]. 25

Figura II.4 Ángulo de contacto entre una burbuja de aire y una superficie sólida sumergida en líquido [15]. 26

Figura II.5. Zonas de trabajo de colectores [27]. 27

Figura II.6. Cadena ramificada del espumante MIBC [27]. 28

Figura II.7. Adhesión de la molécula de espumante a la burbuja de aire [27]. 29

Figura II.8. Generación de burbujas en la zona del impulsor [27]] 31

Figura II.9. Diagrama Eh-pH para pirita [28]. 33

Figura II.10. Sección de superficie de FeS2 a lo largo del plano (100) [31 36

Figura II.11. O_2 se adsorbe a los sitios de Fe (III) [31] 37

Figura II.12. Transferencia de electrones desde sitios superficiales de Fe(II) adyacentes que producen nuevos sitios de Fe(III) equivalentes a los centros de Fe(III) iniciales [31]. 37

Figura II.13. Resultado de la transferencia de electrones desde átomos de Fe adyacentes formando los sitios de Fe(III) en la masa que pueden propagar la oxidación en profundidad [31]. 37

Figura II.14 Espectros de infrarrojo obtenidos por reflectancia difusa a) y transmitancia b) de pirita oxidada a una temperatura de 80 °C pH 10 y concentraciones de NaOH de 0.1 mol/l, 0.1 mol/l (Na_2CO_3 + $NaHCO_3$ [35]. 43

Figura 15 Espectro de infrarrojo del reactivo CaO a), pirita oxidada en solución de CaO y c) sistema abierto [36]. 45

Figura III.1. Celda de flotación Denver de laboratorio Metso D-12 54

Figura 4.1 Espectro de difracción de Rayos X del mineral de pirita 58

Figura 4.2 micrografía de MEB imagen general de las partículas de pirita. 59

Figura 4.3 micrografía de MEB imagen a detalle de una partícula de pirita 60

Figura 4.4 Espectros de EDS de los puntos 1 y 2 a) y b) superficie y micropartículas respectivamente señalados en la figura 4.3. 61

Figura 4.5 Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la pirita empleada en las pruebas de flotación. 62

Figura 4.6 Curvas cinéticas del comportamiento de flotación de pirita en función del pH A) pH ácido B) alcalino ajustado con H_2SO_4 y NaOH respectivamente. 66

Figura 4.7 Monitoreo del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación A) pH ácido y B) alcalino. 67

Figura 4.8 Comportamiento del potencial de pulpa referido al potencial del electrodo estándar de hidrogeno (PEE) en función del pH y la etapa de acondicionamiento A) ácido y B) alcalino. 70

Figura 4.9 espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos a pH ácido, 2, 3, 4 y 5 72

Figura 4.10 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos a pH, 8, 9, 10 y 11..... 75

Figura IV.11 Curvas de flotación sin colector de pirita en presencia de CPO a un pH ácido 77

Figura IV.12 Comparación del % w/w de flotación sin colector sin y en presencia de CPO a pH ácido..... 77

Figura IV.13 Monitoreo del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación en presencia de CPO 1000, 720 y 360 mg/L. 79

Figura IV.14 Espectros de DRX del cemento fresco, obtenido de una disolución a pH 11 y 6. 80

Figura IV.15 Comportamiento de la conductividad eléctrica K (µS/cm), durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación en presencia de CPO 1000, 720, 360 y 0 mg/L 81

Figura 4.16 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos en presencia de cemento portland ordinario CPO 360, 720 y 1000 mg/L..... 84

Figura IV.17. Coordinación monodentada del sulfato con el hierro [40]..... 85

Figura IV.18 Curvas de flotación sin colector de pirita en presencia de Na_2CO_3 en una concentración de 0, 180, 320, 720 y 1000 mg/L a un pH alcalino (9.0). 87

Figura IV.19 Seguimiento del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación en presencia de Na2CO3 a un pH alcalino..... 88

Figura 4.20 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos en presencia de cemento portland ordinario CPO 360, 720 y 1000 mg/L..... 90

Figura IV.21 Flotación sin colector de pirita en presencia de Na2CO3 a un pH ácido 92

Figura IV.22 Monitoreo del pH durante el acondicionamiento al inicio y al final de la flotación sin colector de pirita en presencia de Na2CO3 a un pH ácido 93

Figura IV.23 Comportamiento de la conductividad eléctrica K (µS/cm) en el acondicionamiento, inicio y final de la flotación de pirita con Na_2CO_3 a un pH ácido. 93

Figura IV.24 Monitoreo del potencial de pulpa Eh (mV) en el acondicionamiento, inicio y final de la flotación de pirita con Na2CO3 a un pH ácido 95

Figura 4.25 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos en presencia de carbonato de sodio Na_2CO_3 180, 360, 720, 1000 mg/L a pH 6.097

Figura IV.26 Comportamiento de la flotación sin colector de pirita en presencia de Fe^{2+}. . 99

Figura IV.27 Diagrama Eh – pH del sistema Hierro – Agua 25 °C 1 X 10^{-6} M Fe..... 100

Figura IV.28 Variación del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de la flotación sin colector de pirita en presencia de Fe2 101

Figura IV.29 Comportamiento del Eh durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación sin colector de pirita en presencia de Fe^{2+}. 102

Figura IV.30 Espectros de IR de la pirita obtenida en los primeros 30 segundos de flotación en presencia de diferentes concentraciones de ion ferroso Fe2..... 104

Capítulo I

I.1 Introducción.

La pirita es un disulfuro de hierro (FeS_2), es considerada una impureza o sulfuro ganga, en su estado puro sin oxidación superficial está formada por un enlace iónico hierro – azufre (Fe-S) y covalente azufre – azufre (S - S) [1]. Se encuentra comúnmente asociada con otros sulfuros minerales como calcopirita $CuFeS_2$, galena PbS, esfalerita ZnS entre otros, por lo que su depresión o rechazo durante de la flotación es una meta importante en la obtención de concentrados de los sulfuros de metales base de mayor grado [2].

La depresión de pirita durante la flotación de los sulfuros de valor (p. e. calcopirita) es debido a que sus elementos contaminan el medio ambiente, por ejemplo, el azufre tiende a formar dióxido de azufre gaseoso $SO_{2(g)}$ durante la fusión del concentrado en tanto el hierro contamina el metal fundido (cobre) el cual se elimina del baño fundido mediante la adición de sílice (SiO_2) para formar la escoria fayalita (silicato de hierro $Fe_2(SiO_4)$) [3].

Sin embargo, en la industria del procesamiento de minerales la separación de pirita de los concentrados minerales de interés es difícil debido a que presenta un comportamiento similar de flotación a los sulfuros de valor económico. Lo cual trae implicaciones tanto económicas como medioambientales, a mayor porcentaje de pirita en el concentrado el costo por tonelada de concentrado disminuye significativamente [4].

Para lograr esta meta se han descrito en la literatura el uso de una serie de depresores altamente dañinos del medio ambiente tales como el cianuro de sodio NaCN, peróxido de manganeso MnO_2 [6], permanganato de potasio $KMnO_4$ [6], dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$, persulfato de amonio $(NH_4)_2(S_2O_8)$, así como sales inorgánicas como el sulfato de Zinc $ZnSO_4$, carbonato de sodio Na_2CO_3, tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$, sulfito de sodio Na_2SO_3 y depresores inorgánicos como el lignosulfonato, humeato, almidón y poliacrilamida [7] .

Algunas combinaciones de reactivos muestran buena inhibición de la flotación de pirita. Por otro lado, puede resultar de interés la flotación de pirita y obtención de un concentrado y su uso como una fuente de azufre para la manufactura de ácido sulfúrico [8].

El FeS_2, es considerado como el mineral más noble de todos los sulfuros de Cu, Pb, Zn y de aquí su influencia oxidativa por efecto del par galvánico formado, donde la pirita actúa como cátodo causando la oxidación de los sulfuros de valor (ánodo) y debido a que muchos sulfuros forman una capa de azufre hidrofóbico sobre la capa de oxidación, la interacción galvánica entre la pirita y otros sulfuros minerales, causan una flotación no selectiva, provocando la contaminación del concentrado [9, 10].

La oxidación de la pirita se puede describir de manera general por las reacciones Rx 1 y 2. En medio ácido [10].

$$FeS_2 \Rightarrow Fe^{3+} + 2S^- + 1e^- \quad (1)$$

A potencial Eh elevado o en medio alcalino Rx 2.

$$FeS_2 + 8H_2O \Rightarrow Fe^{3+} + 2SO4^{2-} + 16\ H^+ + 17e^- \quad (2)$$

En solución alcalina los iones férricos oxidados precipitan sobre la superficie [10]

$$FeS_2 + 3H_2O \Rightarrow Fe(OH)_3 + 2S^0 + 3H^+ + 3e^- \quad (3)$$

Y

$$FeS_2 + 11H_2O \Rightarrow Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 19H^+ + 15e^- \quad (4)$$

Respecto al azufre (S) se ha mostrado que el S elemental es el producto más estable durante la oxidación anódica en solución ácida Rx 1. La formación de sulfato se da vía el azufre elemental como un producto intermedio, este sulfato es la reacción dominante en solución

alcalina como indica la Rx 4 y la formación de S elemental es limitada al orden de una monocapa a pH 9.3 y 13 [10].

La pirita tiene un sistema cristalino cúbico, con un espaciamiento grupal $Pa_{(-3)}$, con un borde de celda unitaria a ~ 5,42 A˚. El mineral tiene una densidad de 4.95-5.02 g/cm^3, y una dureza H= 6-6.5 en la escala de Mohs, su color es amarillo cobrizo pálido; negro cuando es de grano fino; brillo metálico y veta negra verdosa o pardusca; deslustre iridiscente; opaco incluso en las secciones más finas; blanco amarillento en la sección pulida, y es un mineral paramagnético, buen conductor, termoeléctrico y tiene un clivaje pobre, indistinto en {001} [11].

Es uno de los minerales más comunes y se encuentra en una gran variedad de ambientes, desde depósitos sedimentarios a vetas hidrotermales y como constituyente de rocas metamórficas. Los agentes atmosféricos la meteorizan rápidamente, pasándola a limonita; en los yacimientos de este mineral se halla casi siempre hematita en su parte superior, constituyendo la montera de hierro del depósito [12].

La reactividad de la pirita es de importancia central ya que genera problemas ambientales devastadores, uno de ellos, el conocido como drenaje ácido de mina esta reactividad también afecta a los procesos comerciales de beneficio de minerales, que puede variar desde la desulfurización del carbón hasta la separación de minerales de cobre o de oro. Incluso se ha postulado que la pirita es un componente clave de un mundo prebiótico de hierro y azufre que existe en las condiciones de alta presión y temperatura comunes en los respiraderos hidrotermales en el suelo oceánico [13].

En lo que respecta a la flotación este es un proceso físico químico de concentración de partículas finamente molidas. El proceso comprende el tratamiento químico de una pulpa de mineral a fin de crear condiciones favorables para la adhesión de ciertas especies a las burbujas de aire durante el procesamiento.

En la celda de flotación se obtienen 2 productos: el concentrado de la parte valiosa y un relave (jal o escombrera). Es problemático tratar la pirita en la flotación diferencial porque se relaciona fácilmente con los concentrados. La pirita puede flotar debido a la hidrofobicidad natural o autoinducida o la inducida por el colector [7, 14].

Los parámetros que afectan la hidrofobicidad de los minerales son: potencial de iones hidrógeno (pH), potencial de pulpa (*Eh)* mV, distribución de tamaño de partícula, tipos de molinos, tipos de minerales y tipos de reacciones en las celdas de flotación [15].

De resultados de análisis superficial, se muestra que los sulfuros minerales experimentan condiciones de flotación específica, y esto es debido al incremento de la cantidad de azufre en la superficie; este fenómeno mejora la hidrofobicidad de los minerales.

En lo que respecta a la flotación sin colector, por un lado, reduce la cantidad del consumo de reactivos químicos y aumenta la selectividad de flotación, pero también tiene efectos negativos como la disminución de la cinética de flotación [16].

Otra aplicación de la flotación sin colector es la depresión indeseable de algunos minerales, este proceso depende de las fuerzas que controlan la tensión superficial, produciéndose diferencias en la mojabilidad de los minerales durante la separación.

La flotación sin colector ha tenido un papel importante desde la aparición del proceso. Un factor escasamente tomado en cuenta son los cambios en la composición superficial de los minerales sulfurosos, los cuales se pueden explicar por las propiedades electroquímicas que incluyen el potencial de reposo del mineral y el potencial redox de la pulpa *Eh* [16].

Actualmente las superficies minerales ricas en azufre, o que forman polisulfuros metálicos, son responsables del mejoramiento de la velocidad de flotación sin colector. Sin embargo, la flotabilidad de los sulfuros depende en gran medida de varias circunstancias.

Junto a esto, casi no es considerada la influencia de la molienda, el contacto galvánico que se genera entre el hierro metálico del acero de los medios de molienda y las partículas de sulfuros, óxidos, carbonatos y sulfosales.

Donde por efecto de la diferencia de sus potenciales de reposo, las especies por ejemplo el hierro, se oxida pasando de hierro elemental Fe^0 a hierro ferroso Fe^{2+} y luego a ion férrico Fe^{3+}; el cobre de los óxidos como la malaquita se oxida a Cu^{2+}; el zinc de los sulfuros experimenta un proceso similar. Así cada especie mineral en la pulpa tiende a oxidarse, además el azufre también experimenta oxidación y por el ambiente químico tiende a formar sulfatos acidificando la pulpa [9].

La acidificación y el contacto galvánico pueden causar un grado significativo de oxidación superficial de los sulfuros, con lo cual se empobrece superficialmente el azufre y, además, se adsorben, precipitan, oxidan superficialmente una variedad de especies provenientes de los productos de oxidación del hierro y de los componentes de la pulpa o de la autooxidación superficial del mineral [17].

Estas especies modifican las últimas capas atómicas del sulfuro mineral, causando la disminución de su flotabilidad, mojabilidad del mineral y el ángulo de contacto. Por lo cual en este trabajo se aborda el estudio del efecto del pH, de los iones metálicos de hierro ferroso Fe^{2+}, del cemento gris, carbonato de sodio a pH ácido y alcalino, empleando diferentes concentraciones y su influencia en la flotabilidad de la pirita. La depresión o flotación de pirita dependen del estado superficial del mineral el cual se investiga mediante análisis en espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para determinar las especies formadas superficialmente y relacionarlas con el éxito o fracaso (activación o depresión respectivamente) de la flotación [17].

I.2 Justificación

La pirita es relativamente flotable a pH entre 6 y 11 con colectores tipo tiol, como el xantato. Esto la convierte en una fase mineral presente y abundante en los concentrados de metales base como el cobre, zinc y el plomo entre otros, comprometiendo el grado y valor de los concentrados [18].

Junto con esto, debido a su alto contenido de azufre en el mineral de pirita (según su fórmula química 53.45% de S) su inclusión en el concentrado incrementa su contenido de azufre, reduciendo su valor económico además la presencia del hierro y azufre de la pirita durante las operaciones subsecuentes de extracción y refinamiento de los metales base incrementa el consumo de energía [19].

Así también, la pirita es potencialmente causante de la contaminación ambiental a través de las emisiones de dióxido de azufre durante el procesamiento pirometalúrgico de los sulfuros de cobre, plomo y zinc, generación de drenaje ácido cuando durante su almacenaje se expone a los agentes ambientales (aire, agua, temperatura) causando su oxidación y producción de ácido sulfúrico [19].

Junto a esto se debe reducir la presencia de pirita en las presas de jales de las plantas concentradoras debido este problema causado por efecto de la oxidación de los elementos que contiene, provocando la contaminación del suelo y subsuelo por la filtración de este resultando la contaminación de cuerpos de agua superficiales y subterráneos con metales pesados y ion sulfato entre otros [13].

Por otra parte, la depresión de la pirita de los circuitos de flotación requiere un depresor adecuado, por ejemplo, para rechazar la pirita durante la flotación del sulfuro de plomo (galena) se usa comúnmente cianuro de sodio junto sulfato de zinc y cal cómo agentes depresores selectivos para la pirita, mientras que el xantato es usado como colector para flotar galena [7].

El cianuro es un agente cada vez más restringido debido a su toxicidad para el ambiente y para el ser humano, debido a esto es deseable reemplazar el cianuro con reactivos químicos amigables con el medio ambiente [5].

Anteriormente por ejemplo se han probado depresores inorgánicos mostrando adecuada selectividad depresora sin embargo aún resta lograr la aplicación de un reactivo donde deprima suficientemente a la pirita, para evitar los problemas anteriormente mencionados.

Por tal razón en este trabajo de investigación se abordó el estudio de la flotación sin colector y la depresión de pirita en presencia de diferentes especies químicas como: el cemento portland ordinario (CPO), sulfato ferroso, carbonato de sodio, en pulpas conteniendo un solo mineral (pirita).

Se sabe que el destino de la pirita en los circuitos de flotación (concentrado o colas) depende fuertemente del pH. Sin activación, la pirita exhibe poca flotabilidad en condiciones alcalinas [20]. Por lo tanto, el uso de álcalis (por ejemplo, NaOH) para regular el pH de la solución para hacer que la pirita no flote es uno de los métodos más ampliamente aplicados en la flotación de minerales de sulfuro.

Por lo cual en este trabajo de tesis se tiene el interés de encontrar una solución a la presencia de pirita en los concentrados minerales, realizando pruebas de flotación las cuales indican la activación o depresión de pirita en experimentos de 10 minutos y empleando una celda Denver, en presencia de diferentes reactivos depresores midiendo continuamente el pH, el potencial de pulpa, la conductividad eléctrica y el estado superficial de las partículas mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

I.3 Objetivo General

Evaluar la activación/depresión de una sola fase mineral de pirita (FeS_2) durante la flotación sin emplear colector mediante el estudio de los principales factores que afectan la química de la pulpa tales como, el pH, concentración de depresores, el potencial redox y la conductividad eléctrica con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de depresión de esta especie mineral.

I.4 Objetivos Particulares

- Preparar superficialmente el mineral de pirita mediante lavado con solución 0.01 M de Etilendiamina tetra ácido EDTA y abundante agua, para emplear en las pruebas de flotación una superficie limpia.
- Analizar la superficie del mineral mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en conjunto con microanálisis por dispersión de energías (EDS) difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier para determinar su constitución y estado superficial.
- Efectuar el estudio de la flotación sin colector de pirita a diferentes valores de pH mediante la adición de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico 0.1 M según sea el caso para encontrar el pH óptimo de flotación y depresión del mineral.
- Evaluar el efecto de las concentraciones de cemento portland, sulfato ferroso, carbonato de sodio a pH ácido y alcalino, mediante pruebas de flotación para determinar la activación o depresión superficial del mineral
- Analizar el estado superficial de pirita de las partículas obtenidas durante las pruebas de flotación mediante FTIR para determinar la especiación superficial responsable de la activación o depresión del mineral
- Construir diagramas Eh pH en base a la fase mineral presente y a la concentración de reactivos empleados, mediante el uso del software HSC Chemistry 5.1 para determinar las fases termodinámicamente más estables.

Capítulo II

II.1 Estructura y propiedades de la pirita

La pirita es el más abundante de todos los minerales sulfurosos. Es una especie presente en vetas de origen hidrotermal tanto como mineral primario como secundario, en rocas ígneas y en rocas sedimentarias (principalmente arcillosas y carbonosas) y se presenta como una fase principal en muchos cuerpos de sulfuros. La pirita se encuentra presente en todos los tipos de rocas, ígneas sedimentarias y metamórficas [21],

Se extrae de algunos depósitos principalmente para la producción de ácido sulfúrico. La pirita es el principal sulfuro de hierro en los depósitos de pórfido de cobre, que se presenta en forma de granos y vetas diseminados en intrusiones que varían de cuarzo-diorita a cuarzo-monzonita [8].

Las formas de pirita mal cristalizadas se encuentran generalmente en los sedimentos y en los depósitos hidrotermales de baja temperatura. Los agregados de diminutas partículas esféricas de pirita, parecidas a la frambuesa, son denominadas como "framboidales". La pirita es el principal mineral opaco que se encuentra en los carbones [21].

La formación de sulfuros de hierro en los sedimentos es un ejemplo de mineralización inducida biológicamente; su proporción de formación depende principalmente de la velocidad de reducción de los sulfatos microbianos. El papel de los microbios es igualmente importante en la disolución del sulfuro, que es catalizada por bacterias oxidantes de Fe y S, como acidithiobacillus ferrooxidans [22].

Es un mineral sulfuroso dominante en los minerales metalíferos y en los carbones, la pirita es también el sulfuro más abundante en muchos desechos de las minas (jales). Es muy reactivo cuando se expone al aire y al agua, es la principal causa del tipo de contaminación denominada como "drenaje ácido de mina", dando lugar al desarrollo de distintas

generaciones de oxihidróxidos de hierro de grano fino, así como de goethita y lepidocrocita [13].

Un peligro particular es la presencia de pirita de arseniuro en algunos desechos de minas y su efecto en las aguas superficiales. Tiene un sistema cristalino tipo cúbico, con un espaciamiento grupal $Pa_{(-3)}$, con borde de celda unitaria a ~ 5.42 Å. Composición: Fe: 46.60 %; S: 53.40 %; con inclusiones de Ni, Co, As, Cu, Zn, Ag, Au, el oro está algunas veces como mezcla mecánica y otras en solución sólida [13].

Su composición puede variar a causa del reemplazamiento de Fe por Ni (16% en la bravoita) raya: negra verdosa. brillo: metálico, transparencia: opaca, fractura: concoidea a desigual. exfoliación: imperfecta. tenacidad: frágil [21].

El mineral tiene una densidad de 4.95 - 5.02 g/cm^3, con una dureza H = 6-6.5 en la escala de Mohs, su color es amarillo cobrizo pálido; negro cuando es de grano fino; brillo metálico y veta negra verdosa o pardusca; deslustre iridiscente; opaco incluso en las secciones más finas; blanco amarillento en la sección pulida, es un mineral paramagnético, buen conductor, termoeléctrico y tiene un clivaje pobre [21].

Los átomos de Fe se encuentran en las esquinas y en los centros de las caras del cubo, y los átomos de S están dispuestos en pares centrados en los puntos medios de las aristas del cubo y en el centro del cuerpo. Cada átomo de hierro está rodeado por seis átomos de azufre en las esquinas de un octaedro y cada átomo de azufre está equidistante a tres átomos de hierro que forman un grupo plano triangular a un lado [23].

Si se consideran los puntos medios de los pares de azufre, éstos se encuentran en la disposición de empaquetamiento cerrado cúbico, y un átomo de Fe se encuentra en cada uno de los sitios intersticiales octaédricos. La estructura y la representación poliédrica de la estructura del mineral se muestra en la figura II.1

La pirita cristaliza frecuentemente en cristales muy bien desarrollados a veces de gran tamaño y perfección. Con el soplete, arde con llama verde desprendiendo H_2S. Es insoluble en HCl, pero soluble en HNO_3. En ocasiones es ligeramente magnética y produce chispas al ser golpeada, es pobre conductora de la electricidad [23].

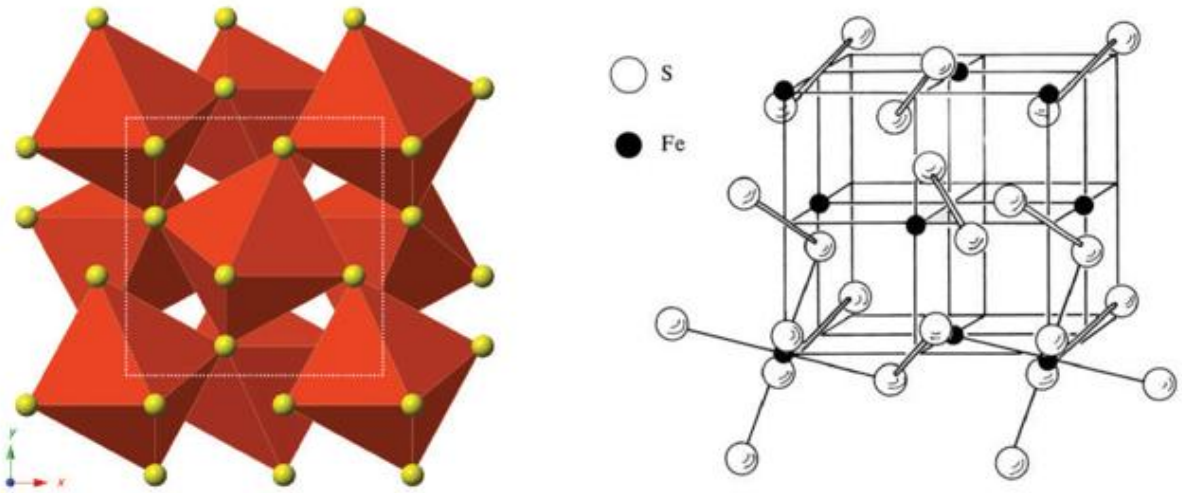


Figura II.1. Estructura de Pirita [23].

En cuanto a su paragénesis la podemos encontrar en: galena, esfalerita, magnetita, pirrotita, calcopirita, marcasita, cuarzo, calcita, fluorita, etc. Y en sus aplicaciones: no se utiliza para la extracción de Fe por su excesivo contenido de S, pero su uso industrial es muy importante en la fabricación del ácido sulfúrico, sulfatos de hierro y de cobre, alumbre, fabricación de tintas, tintorería, etc [7].

De algunas piritas se extrae oro como en las de Rio Tinto, Tharsis y Aznalcollar. En cuanto a las especies semejantes encontramos a la marcasita de forma cristalina distinta y raya más verdosa [21].

II.2 Teoría y principios de flotación

La flotación es un proceso fisicoquímico para la concentración de minerales finamente molidos. El proceso comprende un tratamiento químico de la pulpa mineral a fin de crear condiciones favorables para la adhesión de ciertas partículas de minerales en las burbujas de aire. En la celda de flotación se obtienen 2 productos: concentrado de la parte valiosa y un relave [14].

Los minerales que muestran respuesta a la flotación pueden clasificarse en dos tipos no polares y polares la segregación en estos se basa en sus enlaces superficiales. Las de los minerales no polares tienen enlaces moleculares relativamente débiles, difíciles de hidratar, y en consecuencia tales minerales son hidrofóbicos [24].

Entre los minerales no polares se encuentran el grafito, el azufre, la molibdenita, el diamante y el talco, todos ellos naturalmente flotables en estado puro. Las menas que contienen estos minerales suelen requerir la adición de colectores no específicos a su pulpa para ayudar a la hidrofobicidad natural de la fracción flotante, es decir, colectores aceitosos, como el diésel, queroseno o destilados de carbón, etc. [16].

Los minerales polares tienen una fuerte unión superficial covalente o iónica, y presentan altas energías libres en estas superficies. Por lo tanto, la hidratación de la superficie es rápida debido a la fuerte reacción con las moléculas de agua que forman multicapas en el mineral, así, estas especies son hidrofílicas [25].

La captura por las burbujas, o la flotación por arrastre, predomina cuando se utilizan colectores oleosos para concentrar minerales no metálicos o minerales metálicos no sulfurosos, o cuando se utilizan colectores que contienen átomos de azufre de doble enlace con minerales sulfurosos metálicos que no forman di tiolatos en la superficie del mineral, sino que se ionizan y forman sales metálicas [22].

La flotación por espuma es un método versátil para separar físicamente partículas basada en la habilidad de las superficies minerales de adherirse selectivamente a las burbujas de aire en la pulpa (mineral más agua). Las partículas adheridas a las burbujas de aire son transportadas a la superficie y separadas, mientras que las partículas hidrofílicas o con una superficie mojable permanecen en la pulpa [14].

La flotación se puede adaptar a una amplia gama de separaciones minerales, debido a que se pueden utilizar una amplia variedad de reactivos químicos para modificar selectivamente las superficies minerales para aportarles las propiedades adecuadas para la separación, algunos ejemplos: es la separación de minerales tipo sulfuro de la ganga de sílice (y de otros minerales de sulfuro); la separación de cloruro de potasio (silvita) a partir de cloruro de sodio (halita); separar el carbón de la formación de cenizas minerales; extraer minerales de silicato de los minerales de hierro; separar los minerales de fosfato de silicatos; e incluso en aplicaciones no minerales como el destintado de papel periódico reciclado o la flotación iónica [7, 14, 24]. Es particularmente útil para procesar minerales de grano fino que no son susceptibles a la concentración convencional por gravedad la figura II.2 muestra los diferentes componentes del sistema flotación [24].

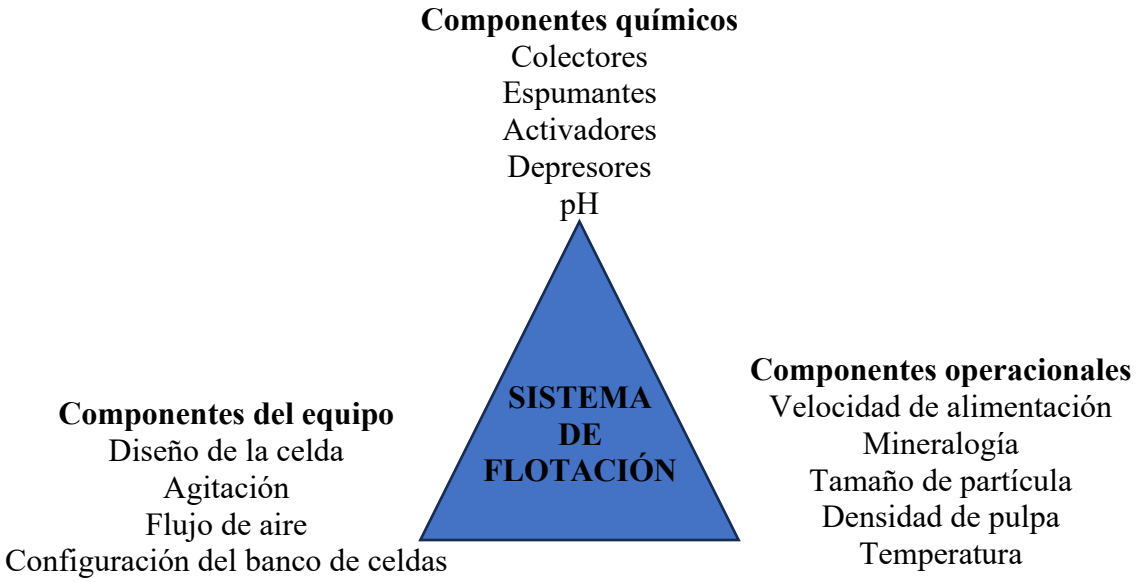


Figura II.2 Componentes en el sistema de flotación [24]

La flotación por espuma es un buen ejemplo de un "sistema" de ingeniería, en el sentido de que los diversos parámetros están interrelacionados, como se muestra en la figura II.2 Por lo tanto, es importante tomar todos componentes químicos, del equipo y de operación el cambio en la configuración de un factor (como velocidad de alimentación) causará o exigirá automáticamente cambios en otras partes del sistema (como velocidad de flotación, recuperación, tamaño de partículas, flujo de aire, densidad de pulpa, etc.) [24].

La base de la flotación por espuma es la diferencia en la mojabilidad de los minerales, cuando las partículas son fácilmente mojables por el agua son hidrofílicas y si son repelentes al agua hidrofóbicas. Si se coloca en agua una mezcla de partículas hidrófobas e hidrófilas, y se burbujea aire a través de la suspensión, entonces las partículas hidrofóbicas tenderán a adherirse a las burbujas de aire y flotar hacia la superficie, como se muestra en la figura II.3 [25].

La capa de espuma que se forma en la superficie entonces estará fuertemente cargada con el mineral hidrófobo y se puede eliminar como un producto separado. Las partículas hidrofílicas tendrán mucha menos tendencia a adherirse al aire de las burbujas, por lo que permanecerá en suspensión y será eliminada en la corriente de descarga (colas) [24, 25].

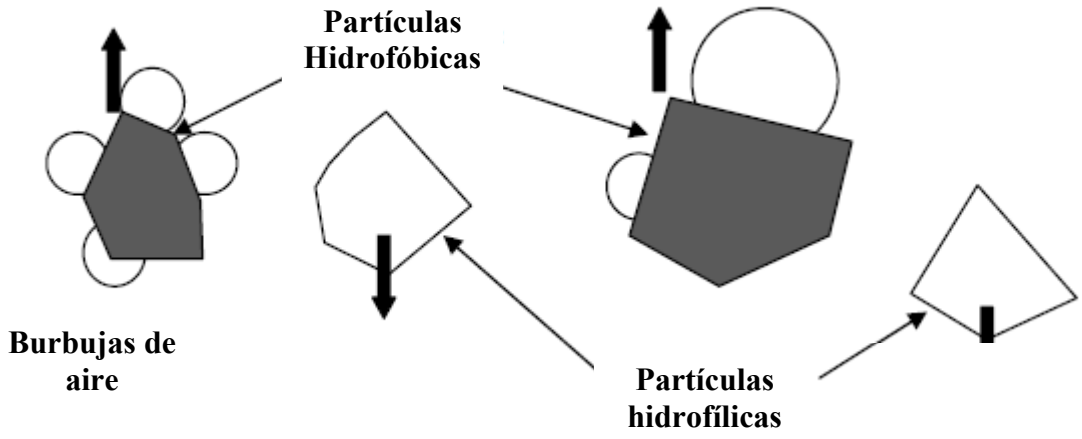


Figura II.3 Unión selectiva de partículas hidrofóbicas a las burbujas de aire [25].

La unión de las burbujas a la superficie del mineral está determinada por las energías interfaciales entre las fases sólida, líquida y gaseosa. Esto está determinado por la ecuación de Young/Dupre ecuación (5).

$$\gamma_{lg} \cos \theta = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) \quad (5)$$

Donde γ_{lg} es la energía superficial del interfaz líquido/gas, γ_{sg} es la energía superficial del interfaz sólido/gas, γ_{sl} es la energía superficial del interfaz sólido/líquido, θ es el ángulo de contacto, es decir el ángulo formado en la unión entre las fases de gas, sólido y líquido, como se muestra en Figura II.4. Si el ángulo de contacto es muy pequeño, entonces la burbuja no se adhiere a la superficie, mientras que un ángulo de contacto muy grande da como resultado una unión de burbujas muy fuerte. Un ángulo de contacto cercano a 90° es suficiente para una flotación eficaz de la espuma en la mayoría de los casos [15].

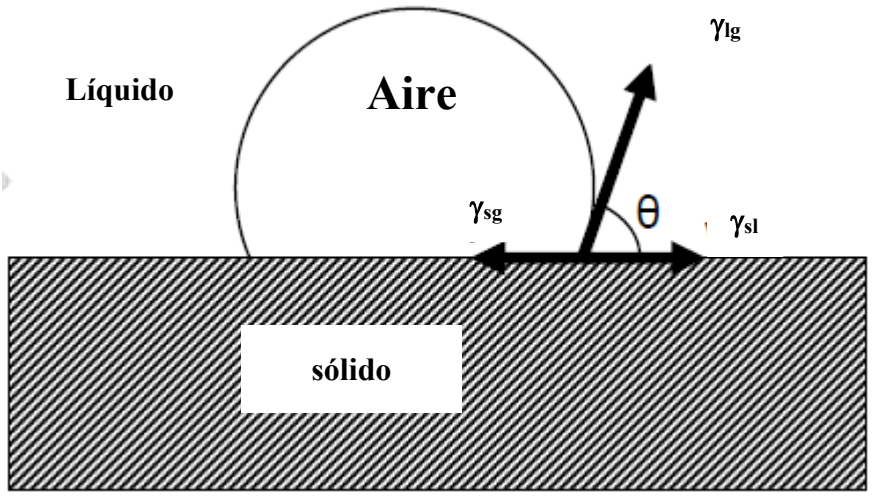


Figura II.4 Ángulo de contacto entre una burbuja de aire y una superficie sólida sumergida en líquido [15].

II.2.1 Colectores.

Los colectores son reactivos químicos orgánicos que recubren y/o reaccionan con las superficies minerales y las hacen repelentes al agua y se adhieren a las burbujas de aire. La

unión química entre el colector y el mineral deberá ser más fuerte que la que pueda existir entre el mineral y el agua [7].

Los niveles de molienda húmeda o de liberación de partículas valiosas de la ganga nunca serán perfectos para suplir las posibles contaminaciones de las superficies mineralógicas que impiden una adecuada unión esto debido a las reacciones galvánicas que suceden por el contacto entre los sulfuros contenidos en la pulpa [26].

De ahí la necesidad de buscar un colector más eficiente. Los colectores para minerales sulfurosos contienen azufre y son tioles o pueden hidrolizarse a un tiol. Cabe mencionar que los minerales no sulfurados y no metálicos se flotan normalmente empleando colectores como ácidos grasos, aminas, compuestos de amonio cuaternario, sulfonatos o aceites de petróleo [7].

Las partículas de mineral convertidas en hidrófobas por la acción del colector se adhieren a las burbujas de aire que van ascendiendo por la pulpa. Por lo tanto, la recuperación de mineral aumentará en la medida que aumente el ángulo de contacto. El tipo de colector a utilizar en flotación depende del pH de trabajo en los equipos. En la Figura II.5 se puede explicar que si se opera a pH alcalino el colector a utilizar será catiónico; en cambio, al trabajar a pH ácido el colector deberá ser aniónico [27].

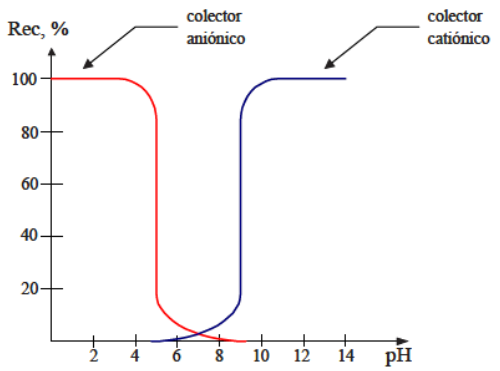


Figura II.5. Zonas de trabajo de colectores [27].

II.2.2 Espumantes.

Los espumantes son reactivos superficiales que ayudan a la formación y estabilización de la espuma de flotación inducida por el aire. La estabilidad de la adherencia a la burbuja dependerá de la eficiencia del espumante [7, 27].

Los agentes espumantes comúnmente empleados son alcoholes que son ligeramente solubles en agua, o los espumantes más modernos, que son generalmente variedades de poliésteres o éteres de poli glicol que son completamente miscibles con el agua.

La resistencia de la espuma dependerá de la intensidad en la interacción del espumante con el agua en la zona interfacial gas - líquido. Los espumantes más comunes son los que contienen grupos hidroxílicos, OH^-, como, por ejemplo [7, 27]:

- Aceite de pino, $C_{10}H_{17}OH$.
- Cresoles, $CH_3C_6H_4OH$.
- Metil Isobutil Carbinol, $C_6H_{13}OH$, más conocido como MIBC, la figura II.6 muestra la cadena ramificada de este espumante.

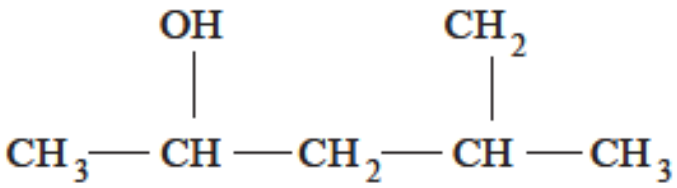


Figura II.6. Cadena ramificada del espumante MIBC [27].

Las características más importantes de un espumante son:

- ✓ En mínimas concentraciones debe generar espumas de suficiente volumen y estabilidad.
- ✓ Debe tener bajas condiciones colectoras.

- ✓ Aunque no sea necesariamente soluble, debe dispersarse en el agua con facilidad.
- ✓ Una vez que la espuma retiene al mineral y es retirada de la celda de flotación, debe romperse fácilmente.
- ✓ Y debe generar burbujas pequeñas de 1 a 2 mm.

La figura II.7 ilustra el fenómeno de adhesión de las moléculas de espumante a la burbuja de aire la cadena hidrocarbonada apolar se encuentra sustraída hacia el interior es decir la parte hidrofóbica de la molécula se direcciona al aire contenido dentro de la burbuja. Mientras la parte polar está en contacto con la pulpa, este mismo comportamiento sucede con las moléculas de colector tipo xantato [27].

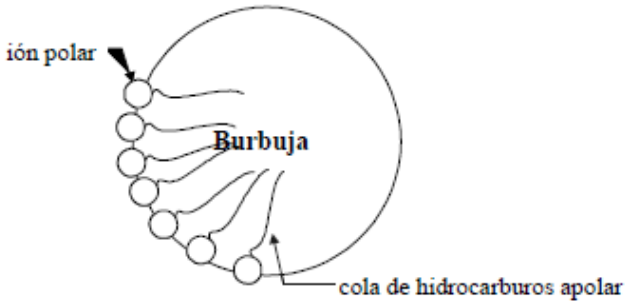


Figura II.7. Adhesión de la molécula de espumante a la burbuja de aire [27].

II.2.3 Modificadores

Tienen como función preparar o acondicionar la superficie del mineral para la adsorción del colector y pueden ser; depresores, su función específica es disminuir la flotabilidad de un mineral haciendo su superficie más hidrofílica o impidiendo la adsorción de colectores que pueden hidrofobizar (inhibe de colección), estos impiden la flotación de algunos sulfuros, mientras se hacen flotar otros [7].

Activadores son reactivos que facilitan la unión de un colector con un mineral, intensifican la acción del colector sobre los minerales. Los que tienen efecto opuesto se llaman depresores. Algunos son activadores para determinados minerales y depresores en relación con otros. Por ejemplo, el sulfuro de sodio activa la flotación de muchos minerales oxidados no ferrosos, pero es un depresor para minerales sulfurados [7].

Reguladores de pH, el más usado para operar en medio alcalino es la cal, la que puede agregarse como cal viva (CaO) o como cal apagada ($Ca(OH)_2$). Otros reguladores de pH son: en medio alcalino: carbonato de sodio (Na_2CO_3), agregada en seco y la soda cáustica (NaOH) agregada como solución. Se prefiere la cal por su menor costo, siempre que los iones Ca^{++} no afecten el proceso de flotación, y en medio ácido: se usa solución de sulfúrico diluida [7].

II.2.4 Celdas mecánicas de flotación

Las celdas de flotación mecánicas tienen tres zonas típicas: una zona de alta turbulencia a nivel del mecanismo de agitación, una zona intermedia de relativa calma, y una zona superior [27]:

1. La zona de agitación es aquella donde se produce la adhesión partícula-burbuja. En esta zona deben existir condiciones hidrodinámicas y fisicoquímicas que favorezcan este contacto.

2. La zona intermedia se caracteriza por ser una zona de relativa calma, lo que favorece la migración de las burbujas hacia la superficie de la celda.

3. La zona de espuma corresponde a la fase acuosa, formada por burbujas. La espuma descarga por rebose natural, o con ayuda de paletas mecánicas. Cuando la turbulencia en la interfase pulpa - espuma es alta se produce contaminación del concentrado debido al arrastre significativo de pulpa hacia la espuma.

La celda de flotación es un equipo para separar materiales heterogéneos, en un sistema multicomponente y multifase. El equipo de flotación debe considerar dos etapas: Una es la formación del agregado partícula-burbuja (colección) esta corresponde a la captura selectiva de las partículas. Los sólidos finos de diferentes especies se unen a las burbujas a diferente velocidad, mientras mayor es la diferencia entre la velocidad de colección del componente de interés y la ganga, más selectiva es la separación. Los mecanismos de captura incluyen la colisión entre partículas de mineral y burbujas, la precipitación (cavitación) de gas en la superficie o ambos [27].

La segunda etapa es la del Transporte de burbujas, la cual corresponde a la separación del agregado burbuja-partícula desde la pulpa para formar una cama de espuma, la cual rebosa y sale de la celda para obtener un producto concentrado. En la práctica, la separación no es perfecta debido a que las partículas sólidas hidrofílicas o bien la ganga también entran en la espuma por arrastre mecánico o hidráulico, además parte del líquido entre las burbujas en la espuma retorna a la pulpa acarreando parte del sólido originalmente concentrado y por el retorno de partículas flotables por coalescencia o ruptura de burbujas en la espuma. El impulsor se considera el corazón de una celda de flotación mecánica, y tiene tres funciones: suspensión de partículas, aspiración-dispersión del aire y circulación de pulpa. El diseño del impulsor figura II.8 es simple con variaciones entre fabricantes, estas consisten en una turbina con paletas usualmente ubicadas en forma perpendicular a la dirección de rotación de la pulpa [27].

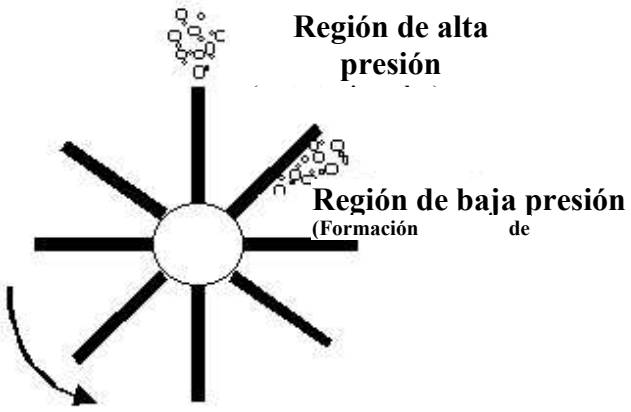


Figura II.8. Generación de burbujas en la zona del impulsor [27]]

II.2.5 Flotación sin colector

La técnica implica el contacto de burbujas de aire con los sulfuros, que son tratados con reactivos químicos o naturalmente hidrofóbicos. La flotación sin colector de los minerales sulfurosos ha sido reconocida prácticamente desde principios de este siglo [16].

Las razones de la flotación sin colector varían según el tipo de mineral. Algunos minerales exhiben flotabilidad nativa porque la superficie se crea por la ruptura de enlaces débiles. Estas superficies no tienen una gran afinidad por las moléculas de agua polares y se adhieren fácilmente a las burbujas de aire [17].

Otras superficies sufren reacciones químicas que producen azufre elemental o una capa deficiente en metal que también presenta flotabilidad natural. La flotación sin colector (FSC) depende de las fuerzas de control de la tensión superficial en el medio de flotación y, en consecuencia, de las diferencias de mojabilidad de los minerales flotantes por lo cual requiere del agente espumante para fortalecer esta propiedad [18].

La FSC de los minerales sulfurosos desempeña una importante regla que ha sido reconocida. Y es que la mayoría de los minerales sulfurosos no presentan una flotabilidad natural. Sin embargo, tienen flotabilidad sin colector en rangos específicos del potencial de pulpa, bajo la condición de que la superficie del mineral del sulfuro se ha vuelto hidrofóbica por la oxidación preferencial del metal, formando una superficie rica en azufre [18].

La flotación sin colector de la mayoría de los minerales de sulfuro requiere una oxidación superficial de los sulfuros que conduce a la formación de capas de azufre, exceso de azufre o polisulfuro en sus superficies. El azufre elemental es una especie fuertemente hidrofóbica y su formación puede causar la flotabilidad natural sin colector de los sulfuros. Hayes y Ralston señalaron que la flotabilidad sin colector de los minerales de sulfuro está relacionada con su facilidad de oxidación y la estabilidad del estado superficial hidrofóbico producido por la oxidación [16].

La FSC de pirita se ha estudiado previamente, indicando que el efecto de los productos de oxidación solubles de la pirita es un factor importante para el comportamiento de la flotación. En general, cuanto más alta es la concentración de especies férricas derivadas de la pirita, más altas tienden a ser las recuperaciones de los minerales de sulfuro [18].

La figura II.9 muestra el diagrama de Pourbaix Eh- pH de la pirita en él se demuestra el hecho de que, aunque el azufre elemental metaestable puede estar presente en la superficie de la pirita, ésta no muestra una flotabilidad sin colector autoinducida, excepto en medios ácidos muy fuertes y en un estrecho rango de potencial de pulpa Eh oxidante. Este comportamiento puede ser similar al de la arsenopirita en soluciones alcalinas debido a la formación de hidróxidos de hierro [28].

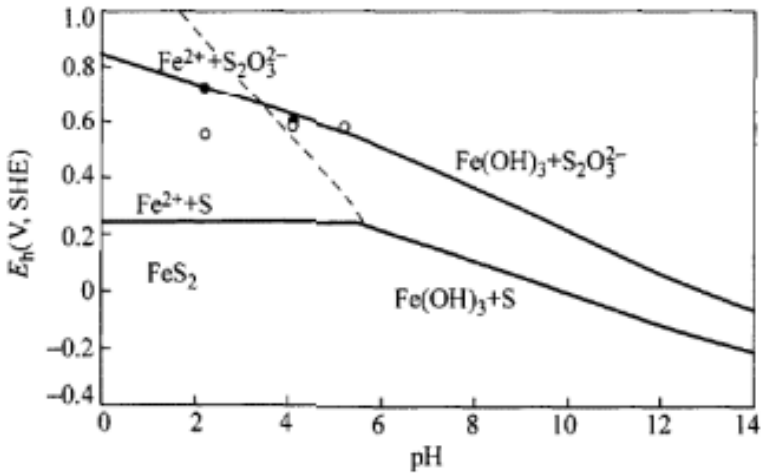


Figura II.9. Diagrama Eh-pH para pirita [28].

Durante la interacción de la pirita con una solución acuosa oxidante, se produce la descomposición de la pirita que da lugar a dos productos superficiales: el producto de oxidación del sulfuro que contiene azufre enriquecido o azufre elemental y los productos de oxidación del hierro (óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfo óxidos de hierro). Se cree que los primeros promueven la hidrofobicidad de la superficie de la pirita, mientras que los segundos hacen que la superficie sea hidrofílica. La depresión de la pirita en una solución fuertemente alcalina está relacionada con la hidrólisis de los iones ferrosos a hidróxido ferroso y luego con la oxidación del hidróxido ferroso a hidróxido férrico [28].

II.3 Mecanismos de oxidación de la pirita

Se ha demostrado que los componentes superficiales de azufre de la pirita que están expuestos directamente a los gases atmosféricos se oxidan a sulfato, mientras que el azufre a granel forma principalmente disulfuros "deficientes en electrones". Recientemente se ha indicado que los diferentes sitios superficiales de azufre que se encuentran en la superficie fracturada al vacío se oxidan a diferentes velocidades [13].

Se ha propuesto un mecanismo que incluye la oxidación de la especie más reactiva (S^{2-}) a sulfato y la propagación de la oxidación posterior por el ciclo Fe(II)/Fe(III) que, aunque la fractura de los enlaces Fe-S requiere un número mínimo de enlaces rotos, es probable que se rompan algunos enlaces S-S, este tipo es más débil que los de Fe-S [13, 29].

La fractura de dos tipos de enlace diferentes da lugar a dos especies de azufre diferentes. La ruptura de un enlace Fe-S reduce el número de coordinación de los átomos de azufre en la superficie de 4 a 3 [13, 29].

Si se rompe un enlace S-S, el ion S^{-} resultante puede estabilizarse transfiriendo un electrón de un sitio superficial de Fe (II) adyacente a la especie S^{-}. Un medio alternativo de formar iones S^{2-} en la superficie de la pirita es transferir un electrón de un átomo superficial de S^{-} a otra especie de S^{-} para producir S^{2-} y S^{0} [30].

La ruptura de un enlace Fe-S conduce a estados superficiales de Fe (II) con simetría de coordinación reducida. La transferencia de electrones desde un sitio Fe (II) a S^{2-} tras la fractura de un enlace S-S conduce a especies superficiales Fe (III). Dado que el Fe (II) en la pirita se encuentra en un estado de bajo espín, se espera lo mismo para el Fe (III) superficial. Para determinar los productos de oxidación del azufre de la pirita, se dejaron reaccionar superficies prístinas con gases atmosféricos durante diferentes tiempos [30].

Ya se ha considerado la reactividad de los diferentes sitios iniciales de azufre superficial. Los autores han demostrado que el componente (S^{2-}) es, con diferencia, el más reactivo. Se oxida

casi por completo tras 1 minuto de exposición al aire. El segundo componente más reactivo es el átomo de azufre más superior de la superficie, S_2^{2-}, que se oxida a una velocidad inicial cinco veces inferior a la de S^{2-}. Como era de esperar, el azufre en masa de la pirita es el componente menos reactivo, después de 40 min de exposición al aire. En el caso de gases atmosféricos limitados (bolsa de aire llena de N_2) se forman menos sulfatos, pero más especies intermedias de azufre y polisulfuro [31].

Se han propuesto varios mecanismos de oxidación de la pirita. La mayoría de ellos pueden separarse en dos grupos. El primero sólo considera la oxidación de sitios de azufre por oxígeno o Fe(III) disuelto según la reacción (6) y (7).

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (6)$$

$$FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO^{2-}{}_4 + 16H^+ \quad (7)$$

El otro grupo incluye el ciclo redox Fe (II)/Fe (III) en su mecanismo. Investigadores como Moses y Herman han demostrado que el hierro cíclicamente oxidado y reducido actúa como un conducto de electrones desde la superficie de la pirita (oxidación del azufre) al oxígeno disuelto y ciertamente el Fe (III) es un oxidante mucho más fuerte que el oxígeno molecular [31].

Los autores incluyen el ciclo redox Fe (II)/Fe (III) para su propagación de la formación de oxihidróxido de Fe (III) en el aire. Afirmaron que los sitios de Fe (II) adyacentes a parches de oxihidróxido de Fe (III) se oxidan con preferencia a otros sitios de Fe (II) porque la transferencia de electrones de Fe (II) a Fe (III) es mucho más rápida que de Fe (II) a O_2 [31, 32].

La existencia de estados de Fe (III) en la superficie es, sin embargo, un prerrequisito del modelo nombrado Eggleston por su autor, y no incluye una explicación para el inicio de la formación de oxihidróxidos de Fe (III) en las superficies de pirita. Además, Eggleston no discute la oxidación de especies de azufre en la superficie [31, 32].

Los resultados detallados permiten ahora considerar la oxidación de especies superficiales tanto de Fe como de S y facilitan el desarrollo de un esquema de reacción con pasos intermedios de oxidación. Según el modelo de Nesbitt, los estados Fe (III) deberían producirse en la superficie en el momento de la fractura por ruptura de los enlaces S-S, por tanto, antes de que se produzca la oxidación esto se puede observar en la Fig. II.10 [31, 32].

En un primer paso, el monosulfuro se oxida rápidamente a sulfato. Una vez formado, parte del SO_4^{2-} puede ser eliminado de su sitio original como resultado de la adsorción competitiva de H_2O, O_2 y OH_2 en los sitios de Fe (III). El sulfato puede entonces migrar a través de la superficie, formando cristalitos de sulfato en distintos sitios de la superficie como se observa en otros lugares. Esta situación se muestra en la Fig. II.11. La transferencia de electrones podría producirse ahora desde los sitios adyacentes de Fe (II) a los sitios superficiales de Fe (III) y finalmente a átomos de oxígeno reacciones (8) y (9).

$$S_xFe(II)SFe(III)(S_4)\ldots O_2 \rightarrow S_xFe(III)SFe(II)(S_4)\ldots O2 \quad (8)$$

$$S_xFe(III)SFe(II)(S_4)\ldots O2 \rightarrow S_xFe(III)SFe(III)S_4)\ldots O_2^- \quad (9)$$

Donde x = 4 es válido para sitios superficiales de Fe (II) adyacentes, y x = 5 para Fe (II) en masa. El resultado de estas reacciones se muestra en las Fig. II.12 y II.13. En ambos casos, se forman nuevos sitios de Fe (III) que pueden promover una mayor oxidación por propagación lateral. la oxidación no se expande por toda la superficie [31, 32].

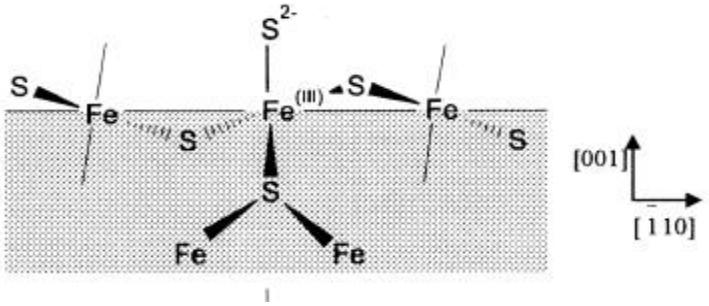


Figura II.10. Sección de superficie de FeS2 a lo largo del plano (100) [31].

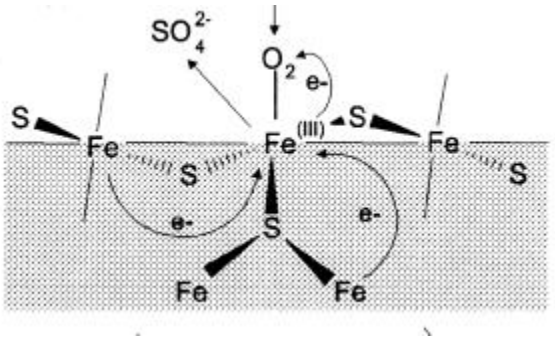


Figura II.11. O_2 se adsorbe a los sitios de Fe (III) [31]

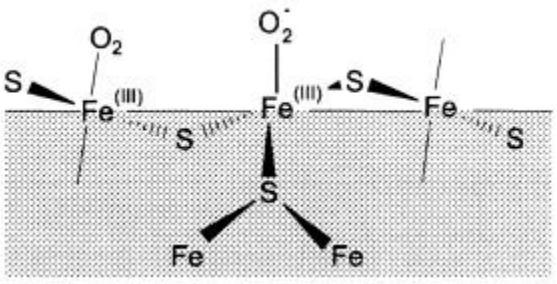


Figura II.12. Transferencia de electrones desde sitios superficiales de Fe(II) adyacentes que producen nuevos sitios de Fe(III) equivalentes a los centros de Fe(III) iniciales [31].

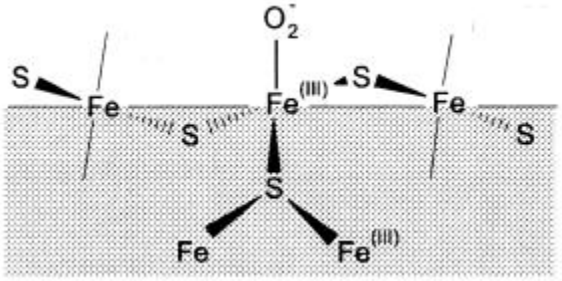


Figura II.13. Resultado de la transferencia de electrones desde átomos de Fe adyacentes formando los sitios de Fe(III) en la masa que pueden propagar la oxidación en profundidad [31].

II.4 Óxidos e hidróxidos de hierro

Los óxidos de hierro son compuestos comunes, muy abundantes en la naturaleza y fáciles de sintetizar en el laboratorio. Están presentes en casi todos los compartimentos del sistema global: atmósfera, biosfera, hidrosfera y litosfera, los compuestos de hierro pueden ser óxidos, hidróxidos u óxido-hidróxidos. Los óxidos de hierro están compuestos de Fe junto con O y/o OH^- tal como lo muestra la tabla II.1 [33].

Tabla II.1 Óxidos, Óxidos-hidróxidos e hidróxidos [33].

Óxidos-hidróxidos e hidróxidos	**Óxidos**
Goetita α-$Fe^{3+}O(OH)$	Hematita α-Fe_2O_3
Lepidocrocita γ-$Fe^{3+}O(OH)$	Magnetita $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$
Akaganeíta $(Fe^{3+},Ni^{2+})_8(OH,O)_{16}Cl_{1.25}\cdot nH_2O$	Maghemita $(Fe^{3+}_{0.67}\bullet_{0.33})Fe_2^{3+}O_4$
Schwertmannita $(Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \bullet nH_2O$	Wüstita FeO
Feroxihita $Fe^{3+}O(OH)$	Luogufengita Fe_2O_3
Bernalita $Fe(OH)_3\cdot nH_2O$(n =0.0 a 0.25)	Ferrihidrita $Fe_{10}^{3+}O_{14}(OH)_2$

En la mayoría de los compuestos, el hierro se encuentra en estado trivalente; tres compuestos FeO, $Fe(OH)_2$ y Fe_3O_4 contienen Fe (II). Los óxidos de hierro están formados por conjuntos de aniones (normalmente en empaquetamiento hexagonal (hcp) o cúbico (ccp)) en los que los intersticios están parcialmente rellenos de Fe divalente o trivalente, predominantemente en coordinación octaédrica (VI) - $Fe(OOH)_6$ - pero en algunos casos en coordinación tetraédrica (IV) – FeO [33].

Los hidróxidos de óxido pueden des hidroxilar a sus homólogos de óxido. En parte esto se debe, a la similitud entre las estructuras aniónicas, que garantiza que el reordenamiento de los cationes y los óxidos no se produzca, reordenación de los cationes y la pérdida de OH son a menudo todo lo que se requiere para efectuar una transformación. transformación. Otras

características de estos compuestos son la baja solubilidad. A continuación, se describen brevemente los distintos óxidos.

Goethita α-FeOOH Se forma típicamente en condiciones de oxidación. Puede formar cristales prismáticos o tabulares es uno de los óxidos de hierro termodinámicamente más estables a temperatura ambiente y, por tanto, es el primer óxido que se forma o el miembro final de muchas transformaciones. En agregados de cristales masivos, la goethita es de color marrón oscuro o negro, mientras que el polvo es amarillo y es responsable del color de muchas rocas, suelos y depósitos ocres. Su peso específico es de 3,3 a 4.3 y su dureza de 5 a 5,5. El brillo varía entre el adamantino y el mate [33].

Lepidocrocita γ-$Fe^{3+}O(OH)$ es menos común que la goethita, pero la paragénesis es similar, ya que ambas se producen en productos oxidados de minerales que contienen hierro. tiene una gravedad específica: 4.05 - 4.13 con una dureza 5 en la escala de Mohs, Al igual que la goethita, la lepidocrocita cristaliza en condiciones de oxidación como producto de la erosión de los minerales que contienen hierro, puede ocurrir entremezclado con la goethita. La lepidocrocita es roja en forma de láminas finas, de ahí el nombre coloquial alemán "Rubinglimmer" (mica rubí), y naranja brillante en las partículas finas [33].

Akaganeita β-FeOOH, debe su nombre a la mina de Akagané, en Japón, donde se descubrió por primera vez (Mackay, 1962). Aparece raramente en la naturaleza y se encuentra principalmente en medios ricos en cloro. A diferencia de los otros polimorfos del FeOOH, tiene una estructura basada en el empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo de los aniones (bcp).

Schwertmanita ($Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \bullet n\ H_2O$ es un oxihidróxi sulfato férrico poco cristalino que forma revestimientos ocres en rocas y suelos sulfurosos. También precipita en arroyos y lagos que reciben el drenaje ácido de las minas, donde la meteorización de los minerales de sulfuro de hierro produce soluciones ácidas de SO_4 y Fe^{2+}. Tiene una estructura básica similar a la akaganeita, pero contiene iones sulfato en lugar de cloruro. Este mineral, recientemente

reconocido, aparece con frecuencia en la naturaleza como producto de oxidación de la pirita y puede sintetizarse fácilmente [33, 34].

Feroxihita $Fe^{3+}O(OH)$ es de color marrón rojizo (a menudo denominada erróneamente "óxido de hierro amorfo" u "óxido férrico hidratado está muy extendida en ambientes superficiales con un sistema de cristalino Hexagonal.

Bernalita $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$(n=0,0 a 0,25) es un nuevo hidróxido de hierro procedente de la mina Proprietary de Broken Hill, Nueva Gales del Sur, Australia. El mineral se presenta en forma de cristales aplanados piramidales a pseudo-octaédricos de hasta 3 mm de arista con goethita concrecional y coronadita [33].

Es un hidróxido de hierro de color verde botella, pseudocúbico, muy inusual con sistema cristalino ortorrómbico. En la bernalita, las unidades de octaedros que contienen hierro solo comparten esquinas, mientras que otros hidróxidos de hierro comparten tanto las esquinas como los bordes, lo que da como resultado distancias Fe-O en la bernalita que son más consistentes que otros hidróxidos de hierro [33].

Ferrihidrita $Fe_{10}^{3+}O_{14}(OH)_2$ está muy extendida en la fracción relativamente soluble de los suelos y las rocas erosionadas. También se encuentra en aguas de lagos y ríos, en aguas ácidas de drenaje de minas, y alrededor de manantiales tanto calientes como fríos. Experimentalmente, la ferrihidrita se produce fácilmente por la hidrólisis de sales férricas.

Es un precursor nanomineral metaestable de otros minerales, por ejemplo, hematita, goethita. No se conocen depósitos de ferrihidrita antes del Pleistoceno. Por ejemplo, los sedimentos ocres frescos de cerca de la mina en desuso de West Chiverton Pb-Cu-Zn, Cornwall, consisten en ferrihidrita y goethita [33].

Hematita α-Fe_2O_3 es un mineral de hierro muy importante, que se encuentra principalmente en las rocas sedimentarias y sus equivalentes metamorfoseados. También se encuentra en los

suelos y como producto de la erosión de los minerales que contienen hierro. La estructura de la hematita es similar a la del corindón, excepto que tiene Fe^{3+} en lugar de Al. La hematita es débilmente magnética, pero al calentarse en condiciones de reducción se obtiene un producto magnético, su peso específico es de 4,9 a 5,3 y su dureza de 5 a 6.

Magnetita $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2\ O_4$. Se encuentra ampliamente difundida en rocas ígneas, metamórficas y en filones. El hierro forma más del 72% del peso de la magnetita. Sus cristales normalmente son octaédricos, se encuentra en formas masivas o granulares con un color negro grisáceo o negro hierro. Su peso específico es 5,2 y dureza de 5,5 a 6,5.

Maghemita $(Fe^{3+}{}_{0,67}\ \bullet_{0,33})Fe_2{}^{3+}O_4$ se forma por meteorización u oxidación a baja temperatura de espinelas que contienen hierro ferroso, comúnmente magnetita o magnetita titánica. Es un pigmento amarillo muy extendido en sedimentos continentales, rocas y suelos. Es un mineral ferromagnético de color marrón rojizo, isoestructural con la magnetita, pero con sitios deficientes en cationes. La maghemita es un importante material magnético. La maghemita es metaestable y se convierte en hematita (α-Fe_2O_3) al calentarse: la temperatura de inversión varía de 200 a 700ºC dependiendo de la historia previa de la muestra [33].

Wüstita FeO. Sólo contiene Fe divalente. Suele ser no estequiométrico (deficiente en O). Su estructura es similar a la del NaCl y se basa en el empaquetamiento aniónico ccp. La wüstita es negra. Es un intermediario importante en la reducción de los minerales de hierro. Ocurre principalmente en meteoritos y escorias antropogénicas.

II.5 FTIR de superficies de FeS_2

La naturaleza de los óxidos, sulfatos, carbonatos, oxi hidróxidos, hidróxidos de hierro formados durante la oxidación de pirita por efecto del oxígeno molecular en soluciones alcalinas se puede estudiar por análisis de espectroscopia de infrarrojo.

Previos estudios han indicado que los productos formados en la superficie de la pirita por efecto de la oxidación son función de la composición de la solución estableciendo que en medio alcalino la principal fase encontrada en la superficie de la pirita es la hematita y pequeñas cantidades de ferrihidrita [35].

Mientras que en medio carbonato la principal fase es ferrihidrita, así como carbonato e hidróxido de hierro en un medio de hidróxido de calcio solamente se detectó carbonato de calcio en la superficie de la pirita [35, 36].

El carbonato de sodio y el bicarbonato es particularmente efectivo en la descomposición oxidativa de la pirita en soluciones con oxígeno disuelto. Los análisis de FTIR de pirita de trabajos previos han mostrado una fuerte banda de absorción en alrededor de 420 cm^{-1} asignada al grupo disulfuro (S-S) en la última capa atómica de la superficie de la pirita [35, 36]

De esta manera las bandas observadas en el espectro FTIR en 1230, 1130, y 1070 cm^{-1} corresponden a la división asimétrica triplemente causada por el estiramiento del grupo S-O de la vibración V_3 de las especies sulfato.
La división de la vibración v_3 y de la banda prohibida v_1 indica que la simetría del sulfato disminuye por efecto de la coordinación con cationes. El número de divisiones indica que el grupo sulfato se coordina con el hierro (III) de manera bidentada con tres bandas de absorción [37].

Además de la vibración v_3 del sulfato en el espectro de transmitancia presenta bandas que podrían atribuirse al método v_2 de vibración doblez en 610 cm^{-1} y la banda característica S-O de simetría de vibración de estiramiento v_1 el modo sulfato en 1000 cm^{-1} como se puede apreciar en la figura II.14 [35].

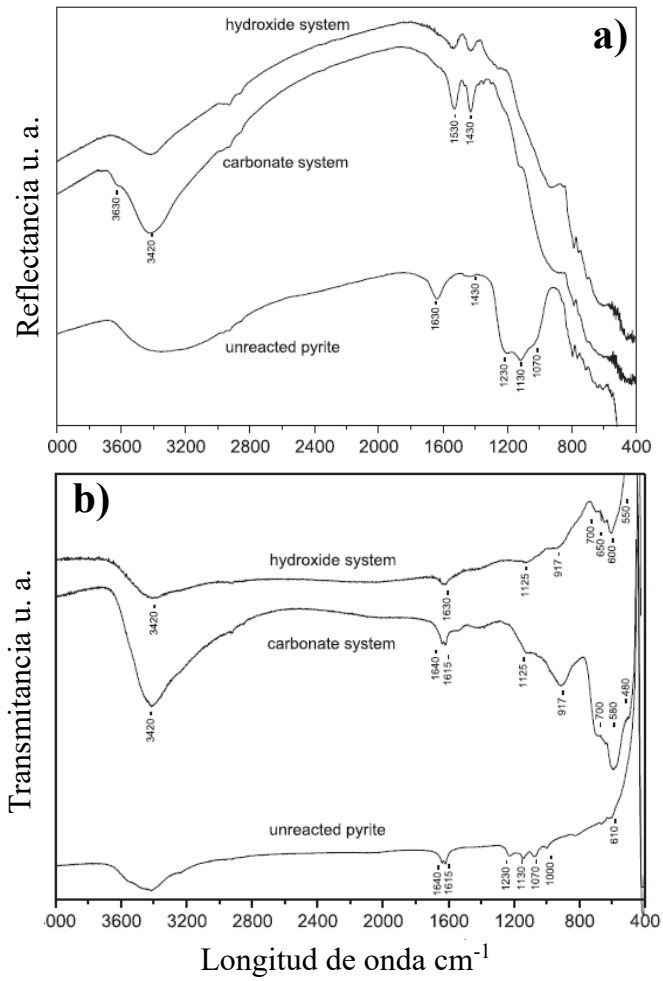


Figura II.14 Espectros de infrarrojo obtenidos por reflectancia difusa a) y transmitancia b) de pirita oxidada a una temperatura de 80 °C pH 10 y concentraciones de NaOH de 0.1 mol/l, 0.1 mol/l (Na_2CO_3 + $NaHCO_3$ [35].

La amplia banda centrada en alrededor 3420 cm^{-1} y la banda en 1630 cm^{-1} se asignan al enlace O-H de estiramiento del agua por lo que en la superficie de la pirita se tienen moléculas de agua residual [37].

Los autores indican que la contaminación de CO2 por el aire puede explicar las bandas en 1430 cm^{-1} la cual se asigna de la división del método vibracional v_3 ion carbonato CO_3^{-2} producido por la reacción del CO2 del ambiente con la superficie de la pirita [35-37].

Estas bandas asignadas a los modos de vibración simétrico C - O y asimétrico C - O de estiramiento son similares a las del ion bicarbonato HCO_3^- o ion carboxilato (COO^-) pero diferente de la típica molécula de carbonato libre con una sola banda 1430 cm^{-1}. La amplitud de esta división caracteriza a un complejo bidentado carboxilato sobre la superficie de pirita [37].

Este complejo de carbonato se puede coordinar con el hierro en compuestas como la siderita y productos de corrosión (green rust) $Fe_4^{III}Fe_2^{III}(OH)_{12}\ CO_3\ *12H_2O$ o carbonato absorbido en los oxy hidróxidos amorfos de hierro [35 -37].

Los autores indican que la banda de 480 cm^{-1} se asigna al modo de estiramiento del enlace Fe-O en la especie Fe - O(OH) la cual es la ferrita e hidroxi carbonato de hierro (III). En medio hidróxido de sodio las bandas en 550, 600 y 650 cm^{-1} se atribuyen a la formación de hematita (Van der Marel 1976). La fase δ-FeOOH también puede estar presente debido a las bandas 650, 700, 935 y 1135 cm^{-1} [35-37]

El procedimiento industrial de adicionar cal o cemento a la pulpa mineral durante la etapa de acondicionamiento y junto con el pH aumentará la pasivación de la superficie de pirita Se ha reportado anteriormente que después de la oxidación de la pirita las múltiples bandas asignadas a las vibraciones de sulfato (rango de 1000 a 1200 cm^{-1}) desaparecen dejando un solo y débil pico a 1125 cm^{-1} [38, 39]

Esta banda característica se asigna al modo vibracional v_3 del ion sulfato libre (Nakamoto 1978). La pirita oxidada en soluciones de CaO analizada vía FTIR presenta bandas de absorción en 330 cm^{-1}, 870 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} como se ve en la figura 15 la banda en 1430 cm^{-1} incrementa si el reactor donde se oxida la pirita se abre a la atmósfera. Figura 15 [36].

Se ha reportado la baja oxidación de pirita en presencia de cal, 2% de conversión después de 10 h comparado con el 14 % en soluciones de carbonato y no se detectaron óxidos como producto de la oxidación. Los autores han indicado que la precipitación del carbonato de calcio en la superficie de la pirita produce la pasivación explicando la baja oxidación [36].

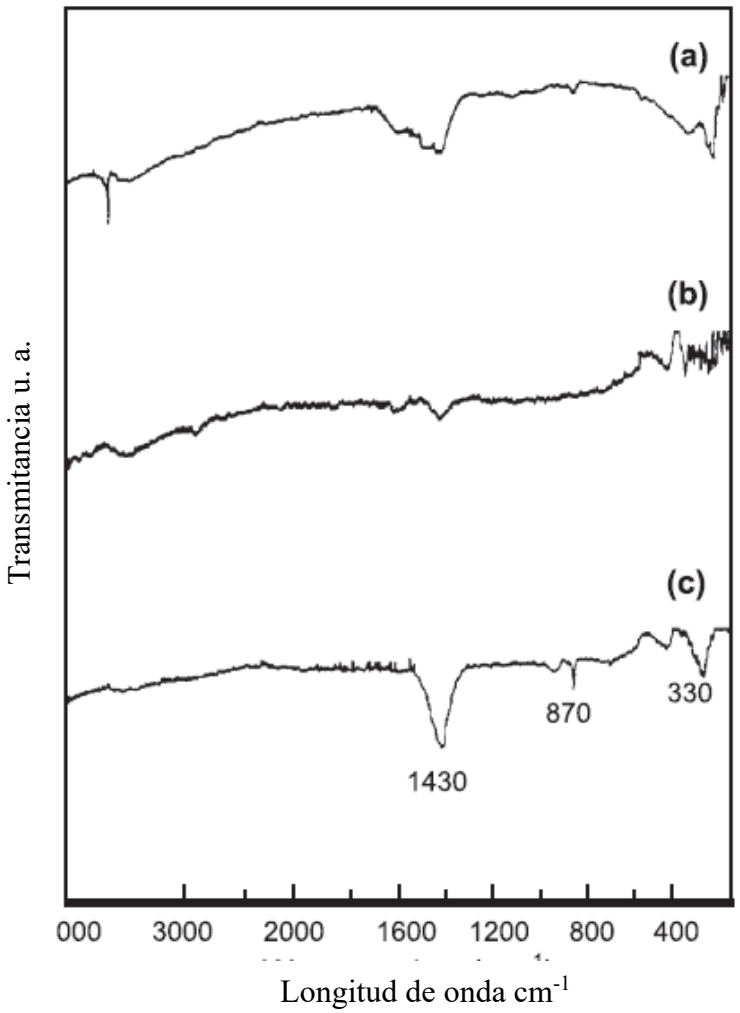


Figura 15 Espectro de infrarrojo del reactivo CaO a), pirita oxidada en solución de CaO y c) sistema abierto [36].

La disolución de pirita con iones carbonato se ha estudiado por vía FTIR empleando concentraciones de $NaHCO_3$ 10^{-3}, 1, $12X10^{-2}$, 10^{-1}, y 1 mol/L, durante el ataque el hierro se mantiene parcialmente acuoso en forma de compuestos de carbonato ferroso $FeOHCO_3^{--}$ y $Fe(CO_3)_2^{2-}$.

Mientras que el hierro precipita primero como siderita posteriormente se transforma en goetita, oxihidróxidos, sulfato férrico además incorpora sulfito, tiosulfato y después lepidocrocita, la química del azufre controla la acidificación de la solución [36].

En todas las concentraciones de carbonato estudiadas en la disolución oxidación de pirita los espectros son muy ricos en bandas de absorción de FTIR. Los sulfatos se presentan en todos los espectros cuando se asocia al ion ferroso están en 606 cm^{-1} v_4, 985 cm^{-1} v_1, 1084 cm^{-1} v_3 y con el ion férrico en 998 cm^{-1} v_1, 1043 cm^{-1} y 1167 cm^{-1} v_3 degenerado y ocasionalmente con ambos estados de oxidación en 1019 cm^{-1}. El hierro es controlado por el carbonato y el oxígeno molecular [40].

Cuando la concentración de $NaHCO_3$ es 0.1 y 1 mol/L se presenta la siderita con bandas en 745 cm^{-1} v_4, 866 cm^{-1} v_2 y 1413 cm^{-1} v_4 y esta tiende a transformarse en hidróxido y oxihidróxido como la goetita en 623, 780, 800, 880 y 893 cm^{-1} α-FeOOH, como se mostró en la figura II.14 a) y b) [40].

La goethita muestra sulfatos (en 1350 y 1395 cm^{-1}) y adsorbe carbonatos demostrado por las bandas 694, 849 y 1435 cm^{-1} pero es inestable en medio carbonato cuando el pH es mayor a 10 transformados en lepidocrocita γ-FeOOH en 485 cm^{-1} con una banda significante OH^- en 3200 cm^{-1} figura II.14 a) y b).

Las bandas de vibración en 687, 702 y 800 cm^{-1} son indicativas de un ambiente Fe – O – H, sulfato férrico de oxi hidróxido además incluyendo carbonato y sulfato. La estructura cristalográfica es muy parecida a la akaganeita β- FeOOH. Este mineral de fórmula ideal $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$, se encuetra en aguas residuales de minas de pirita abandonadas en donde se presentan altas concentraciones de Fe^{2+} y SO_4^{2-} [40].

Las líneas en 632 y 667 cm^{-1} son características de los sulfo oxianiones tal como el sulfito y tiosulfato en 671 cm^{-1} v_3 incorporado en la estructura cristalina de la especie anteriormente descrita, en 915 cm^{-1} se presenta un oxihidróxido férrico tipo δ-FeOOH [35-40].

En lo que respecta a las especies carbonato se forma carboxilato COO^- y grupos carbonil C=O en 1560 y 1800 cm^{-1} respectivamente. El carbón puede formar grupos S.C.S en alrededor de 1019 cm^{-1} [35-40].

Por ejemplo, en medio alcalino las regiones debajo de 1000 cm^{-1} muestran bandas bien definidas (espectros de FTIR) bandas que se asignan al oxihidróxido de hierro. El pico en 917 cm^{-1} puede asociarse con la presencia de ferrihidrita y su intensidad es mayor en medio carbonato que en medio hidróxido. En medio carbonato el espectro exhibe bandas en 480, 580, 700 y 917 cm^{-1}, que se asignan a la especie ferrihidrita [35-40].

La ferrihidrita natural y sintética conteniendo trazos de sí, muestran una amplia e intensa banda alrededor de 940 cm^{-1}, frecuencias menores corresponden a la formación de enlaces Fe-O-Si mientras más altas son las frecuencias incrementa el enlace Si-O-Si.

La banda en 480 cm^{-1} se asigna al modo de estiramiento Fe-O del grupo Fe-O(OH) el cual está presente en la ferrihidrita y en los hidroxi carbonatos de hierro (III) y carbonatos hidróxidos ferrosos y férricos [35-40].

En medio hidróxido las pequeñas bandas en 550, 600 y 650 cm^{-1} se atribuyen a la hematita. La fase δ-FeOOH también puede estar presente con las bandas en 650, 700, 935 y 1125 cm^{-1} En estos trabajos después de la oxidación las bandas de vibración de los sulfatos de 1000 a 1200 cm^{-1} desaparecen dejando un pico en 1125 cm^{-1} [35-40].

El espectro FTIR de la pirita oxidada en soluciones de CaO exhiben las principales bandas de absorción del carbonato de calcio 330, 870 y 1430 cm^{-1}. El carbonato de calcio se detectó en el reactivo CaO, usado en los experimentos. La intensidad de la principal banda de absorción del carbonato de calcio en 1430 cm^{-1} incrementó significativamente cuando el reactor se encontraba abierto a la atmósfera [35-40].

II.6 Antecedentes de la flotación y oxidación de pirita.

La pirita es un sulfuro mineral abundante en todo el mundo y ha sido ampliamente estudiada su química y reactividad superficial particularmente en el área de procesamiento de minerales tipo sulfuro. La flotación de sulfuros es un proceso electroquímico y la adsorción del colector

sobre la superficie mineral resulta de la transferencia de electrones entre la superficie y el estado oxidante o reductor de la pulpa de flotación [10, 13].

De acuerdo con los principios electroquímicos la teoría de bandas de energía de un semiconductor es sabido que el tipo de proceso de transferencia de electrones es decidido por la estructura electrónica de la superficie del mineral y la actividad óxido-reducción del reactivo, de modo que la pirita es un mineral considerado como ganga comúnmente asociada con los minerales de valor. Su problemática se relaciona en la flotación diferencial ya que fácilmente flota y se presenta en los concentrados [29].

La pirita flota naturalmente por la hidrofobicidad inducida o autoinducida esta última por efecto del colector, se busca su flotación cuando la pirita es aurífera o argentífera y se puede incrementar por la activación de iones como cobre y plomo los que resultan de la oxidación de otros minerales. Por otra parte, para evitar la flotación selectiva de la pirita se requiere generalmente de reactivos depresores estos pueden ser inorgánicos como los iones hidroxilo, el oxígeno disuelto, el cianuro y los sulfo óxidos de calcio [32].

Otros efectos depresores son la precipitación de carbonato de calcio y la consecuente pasivación de la superficie del sulfuro lo cual causa la poca oxidación y una película hidrofílica en la superficie del mineral impidiendo su flotación. El procedimiento industrial de adicionar cal o cemento a la pulpa mineral durante el acondicionamiento también tiene un efecto combinado provoca el incremento del pH y la pasivación de la superficie del sulfuro evitando la flotación de los minerales indeseables [10].

En fase acuosa la oxidación anódica de la pirita ocurre en dos etapas. En la primera los grupos de átomos del sulfuro deficiente en azufre o los defectos del enlace Fe-S reaccionan rompiéndose mediante la reacción 10.

$$FeS_2 \rightarrow Fe^{2+} + {S_2}^{2-} \qquad (10)$$

Posteriormente se da la hidrólisis y oxidación electroquímica y precipitación de las especies presentes formando azufre elemental e hidróxido de hierro. La segunda etapa comienza con la migración del hierro superficial cargando negativamente en el borde de la banda de Valencia. Después de esto la oxidación se da mediante la formación de ion tiosulfato. Previamente se ha mostrado que azufre formado sobre los sulfuros tiene diferente origen, sobre la pirita, el azufre precipita de la solución [30].

La oxidación de pirita es un tema de crucial importancia en las tecnologías de extracción, la flotación, por ejemplo, su interacción con el oxígeno molecular es muy lenta [4, 5] la pirita es insoluble en ácido sulfúrico [6] además es el sulfuro mineral más noble de todos los sulfuros y su oxidación es un proceso complejo, la zona de reacción anódica es la que se puede definir cómo marca la reacción 11 [29]:

$$FeS_2 + 3\,H_2O + 6H^+ \rightarrow\ Fe^{2+}\ +\ S_2O_3^{2-} +\ 6H^+ \qquad (11)$$

Y es la vía para la formación de tiosulfato.

Mientras para la oxidación de pirita en ambiente ligeramente alcalino, se forman oxihidróxidos de hierro sulfato [53] tiosulfato y sulfato [32], no se detecta azufre elemental similarmente se presentan el ion sulfato, tiosulfato, sulfito y politionatos de pH 2 a 9. El complejo comportamiento electroquímico de los sulfuros causado por una amplia diversidad de reacciones y grados de oxidación de sulfuros, la inestabilidad de las especies oxidadas y la competencia de varias reacciones químicas conjugadas hace a la oxidación del sulfuro de hierro un reto estudiarlo [29, 30].

La cinética y los mecanismos de oxidación de la pirita se han estudiado arduamente con la finalidad de comprender y controlar las reacciones qué suceden en el procesamiento de minerales, en la extracción de metales y en la formación del drenaje ácido junto con otros procesos. En medio alcalino la descomposición de la pirita neutraliza el ácido formando durante la oxidación manteniendo un pH favorable para la precipitación del hierro.

La velocidad de oxidación de pirita se ve afectada por la naturaleza del reactivo usado para controlar el pH junto a estos reactivos el carbonato de sodio / bicarbonato es particularmente efectivo en incrementar la descomposición de pirita en soluciones aireadas. La oxidación de pirita es una reacción controlada superficialmente y muchos autores han observado un incremento en la velocidad de oxidación de pirita con el incremento del pH, la concentración del reactivo y la temperatura [32].

En soluciones con un PH >3.0 la lixiviación oxidativa del hierro en los sulfuros, por ejemplo, la pirita produce óxidos de hierro insolubles que precipitan en la fase acuosa o en la superficie del mineral en solución. El precipitado a menudo forma una capa cuyas propiedades como porosidad, tamaño de grano y espesor depende de las condiciones experimentales de las características de la fase reactante [30].

Por ejemplo, se ha encontrado que el incremento del pH causado por la adición de pequeñas cantidades de carbonato de calcio dio como resultado la drástica reducción de la descomposición de pirita, esto como resultado de la formación y crecimiento de una capa de óxido de hierro, la velocidad se controla por la difusión a través de la capa del producto.
Por otro lado, el carbonato de sodio incrementa la oxidación de pirita por efecto de la remoción de la capa de óxido, así incrementa la exposición de superficies frescas para continuar la oxidación.

En presencia de cal se presentó muy poca oxidación de pirita 2 % en 10 horas comparado con el 14 % en solución de carbonato. También se han empleado reactivos orgánicos cómo polisacáridos (almidón, dextrina, carboxilmetil celulosa, etc.) poliacrilamidas, biopolímeros extraídos de la madera dietilentriamina y una combinación de estos métodos.

La acción de los depresores de pirita es ya sea de sorber el colector o activar la superficie de pirita, desactivar la acción de los iones, para prevenir la adsorción del colector o hacer la superficie hidrofílica [10, 30].

Capítulo III Experimentación

III.1 Materiales y equipo

Para llevar a cabo el estudio superficial de la pirita obtenida durante la flotación sin colector, se usó un mineral constituido por una sola y mayoritaria fase de disulfuro de hierro (FeS_2) o bien la pirita, la cual se molió previamente en un molino de acero con medios del mismo material durante 20 min.

El mineral finalmente molido obtenido, se lavó copiosamente usando una solución 0.1M de EDTA, con la finalidad de eliminar (disolver) los hidróxidos de hierro III precipitados sobre la superficie del mineral de pirita y así emplear una superficie fresca de pirita para las pruebas de flotación.

La pirita lavada fue tamizada en húmedo empleando una serie de tamices Tyler usando la malla 150 (106 μm), 200 (75 μm), 270 (53 μm), 325 (45 μm), 400 (37 μm) y < a # 400 (<37 μm), las partículas de la malla 400 se emplearon para todas las pruebas de flotación, así como agua des ionizada. Los reactivos empleados en este estudio se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Reactivos químicos empleados

Nombre del reactivo	Fórmula	Pureza
Sulfato ferroso	$FeSO_4$	92 %
Sulfato férrico	$Fe_2(SO_4)_3 * nH_2O$	72 %
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	98 %
Oxalato de potasio	$C_2K_2O_4 * H_2O$	99 %
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	99 %
hidróxido de sodio	NaOH	99 %
Cemento portland	Diferentes fases	
Bromuro de potasio	KBr	99%

El comportamiento de la flotación sin colector de pirita y su estado superficial se analizó en pruebas de separación por flotación variando el pH, tanto en medio ácido como alcalino, además usando carbonato de sodio en diferentes concentraciones así también, empleando cemento portland ordinario, oxalato de potasio, acido oxálico y sulfato férrico.

La pirita lavada correspondiente a la malla 400 (37 μm) se caracterizó por medio de diferentes técnicas instrumentales difracción de rayos X DRX, microscopía electrónica de barrido en conjunto con microanálisis por dispersión de energías MEB-EDS y por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR

Para la obtención del espectro de difracción de rayos X se empleó un equipo marca INEL modelo Equinox 2000 empleando condiciones de operación de 20 mA de corriente, un voltaje de 30Kv, de 20 a 90 ° con una velocidad de paso de 0.02 y una fuente de radiación de cobalto Co de longitud de onda (λ) 1.789010 Å con tiempo de análisis de 30 minutos, la identificación de las fases presentes se efectuó con el software Match y una base de datos PDF 2.0.
Cabe mencionar respecto a la técnica de rayos X que estos se descubrieron en 1895 por Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X y su aplicación en cristales. Los rayos x son derivados de una radiación electromagnética similar a la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos x es el Armstrong (Å) igual a 10^{-10} metros y los rayos x usados en difracción son de longitud de onda de 0.5 – 2.5 Å en tanto la x de la luz visible es de 6000 Å.

En los equipos de DRX los rayos x se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas y la radiación se obtiene de un dispositivo conocido como tubo de rayos x que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre los electrodos dirige los electrones hacia el ánodo qué al golpearlo con una elevada velocidad producen, los rayos x y en el punto de impacto se irradian en todas las direcciones la mayor parte de la energía cinética de los electrones se convierte en calor 99% y menos del 1% rayos x.

La caracterización microscópica se realizó en un equipo marca JEOL modelo J5M5900 con máximo de magnificaciones de 500000X, con un voltaje de 30Kv, el microanálisis se realizó con un equipo detector de energía de rayos X (EDS) marca OXFORD. El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz como en los microscopios ópticos. El MEB tiene una gran profundidad de campo (cantidad de escena o muestra que aparece enfocada).

También el MEB produce imágenes de alta resolución, las muestras analizadas en el microscopio deben ser conductoras y generalmente la muestra se recubre con una capa de carbón o una capa nanométrica de oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través de un cañón de (e^-). Un detector mide la cantidad de e^- enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra y es capaz de mostrar figuras en tres dimensiones.

Las partículas de pirita fresca (lavadas con EDTA y enjuagadas con abundante agua destilada) así como muchas de las muestras obtenidas durante la flotación – depresión de pirita bajo diferentes condiciones químicas se analizaron vía FTIR.

FTIR es una técnica de análisis espectroscópica que utiliza una parte del espectro electromagnético es decir longitudes de onda entre 400 y 4000 nm. FTIR es el nombre de una técnica matemática utilizada para convertir datos numéricos en resultados útiles. La transformada de Fourier fue desarrollada por el matemático Jean Baptiste Joseph Fourier. El análisis FTIR procede de la siguiente manera. La luz emitida por una fuente que genera todo el espectro completo de longitudes de onda se hace pasar por un dispositivo llamado interferómetro, este modifica la luz de tal manera que permite el consiguiente proceso de datos.

El haz de luz atraviesa la muestra y ésta absorbe parte de la energía, al otro lado de esta, un detector recibe el haz de luz y lo procesa el equipo infiriendo cual es la absorción correspondiente a cada longitud de onda y genera un espectro utilizando la técnica de la transformada de Fourier.

El tiempo de medición es inferior al minuto y esta técnica se emplea para detectar grupos funcionales importantes en la química inorgánica como los enlaces: azufre – oxígeno del ion sulfato, metal – hidróxido, de los hidróxidos metálicos, carbón – oxígeno de los carbonatos, y otros enlaces como los del silicio – oxígeno, aluminio – oxígeno, el grupo hidroxilo OH^-, la técnica FTIR detecta especies o grupos con enlaces covalentes.

El equipo empleando para el análisis FTIR fue uno de la marca Perkin Elmer modelo spectrum 5x, empleando comprimidos constituidos de 0.3 gramos de bromuro de potasio KBr y 0.003 gramos de mineral mezclados y comprimidos en una prensa hidráulica con una presión de 40 psi técnica descrita en la literatura [37].

Por otro lado, para las pruebas de flotación se usó una celda de laboratorio marca Denver modelo Metso D-12, tiene un mecanismo de flotación tipo suspendido para subir y bajar, este tubo vertical de acero inoxidable tiene una válvula de control de aire que permite su entrada al equipo para generar las burbujas en el fondo del tubo en el cual se encuentran acoplados el impulsor y el difusor fabricados de polímero.

Figura III.1. Celda de flotación Denver de laboratorio Metso D-12

Para la medición del pH, del potencial óxido reducción (ORP) se usó un potenciómetro (pHmetro) marca Thermo Scientific Orion 3M con un electrodo de vidrio con solución de llenado de ioduro de potasio, las mediciones del ORP obtenidas con este equipo se convirtieron al potencial de referencia del electrodo estándar de hidrógeno (EEH) mediante la adición de +241 mV a los valores medidos.

Por ejemplo, si se mide con el equipo un valor de +300 mV usando un electrodo de referencia saturado KCl calomel y se busca referir el valor al potencial estándar de reducción Fo usando un electrodo de referencia estándar de hidrógeno entonces se deben sumar +241 mV al valor de 300 mV del ejemplo y de esta manera obtener el valor referencial al EEH.

La conductividad eléctrica de la pulpa también se midió continuamente para conocer el estado electrolítico de la solución por efecto de la presencia de los iones conductores de carga electrolítica o bien de electrones, para esto se empleó un conductímetro marca Hach modelo HQ14D.

III.2 Procedimiento experimental

Todas las pruebas de flotación - depresión del mineral de pirita se realizaron en una celda de acero inoxidable de 1L de capacidad, con una concentración de espumante de 60 mg/L metil isobutil carbinol (MIBC) proveído por la empresa fabricante de reactivos de flotación AIKEMIN S.A. y 8 gramos de mineral.

Una vez acondicionada la pulpa con las condiciones descritas anteriormente dando 5 minutos de estabilización en la adición de cada reactivo ya sea el depresor o activador, se analizó el efecto en la flotación de variables tales como:

- pH ácido

- pH alcalino.

- Concentración de cemento portland ordinario (CPO) 0.36 g, 0.72 g y 1.0 g a pH ≈6.5

- Carbonato de sodio Na_2CO_3 en proporciones de 0.18 g, 0.36 g, 0.72 g y 1.0 g tanto a pH ácido (6.0) como alcalino (pH 9.0).

- Sulfato ferroso en cantidades de 0.1 g, 0.16 g, 0.24 g y 0.3 g a pH de alrededor de 6.0,

- En pruebas por separado se evaluó una concentración de sulfato férrico y ácido oxálico en la flotación-depresión de pirita.

Pasado el tiempo de acondicionamiento de la pulpa (5 min) se inició la prueba de flotación sin colector, se optó por realizarla de esta manera debido a que los sulfuros como la pirita tienen flotabilidad natural por su naturaleza superficial donde el azufre libre le da un aspecto hidrofóbico al mineral y con la finalidad de estudiar el papel de los reactivos mencionados en la depresión del mineral y sin la presencia del xantato el cual tiende a mejorar las condiciones hidrofóbicas de los sulfuros.

La finalidad de este trabajo de investigación es estudiar si, los reactivos propuestos reducen la hidrofobicidad de la pirita o la favorecen. Se tomaron muestras de concentrado a los 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos, donde alrededor de 15 segundos antes del muestreo se abrió la calcula de aireación para la formación de las burbujas, la acumulación de estas en la superficie de la pulpa se derramó en las charolas.

La pulpa colectada con las partículas de pirita se sacó a temperatura ambiente y por diferencia de peso de la charola que contiene las partículas flotadas y la vacía se obtuvo el porcentaje de flotación del mineral. Empleando la Ecuación 12.

$$\%\ {}^{w}/_{w}f = \frac{Pe - Pv}{8} * 100 \qquad (12)$$

Donde % $^{w}/_{w}\,f$ es el porcentaje en peso del mineral flotado, Pe es el peso de la charola conteniendo el concentrado seco, Pv es el peso de la charola vacía, el número 8 es la cantidad de gramos usada en cada una de las pruebas y 100 es para obtener el valor en porcentaje de la pirita flotada. Para obtener pesos precisos se empleó una balanza de 0.0001 g de precisión.

Capítulo IV Resultados y discusión.

IV.1 Caracterización del mineral de pirita

El análisis químico cuantitativo de la pirita FeS_2 empleada en las pruebas de flotación – depresión se presenta en la tabla 4.1, este, indica que se trata de una fase constituida principalmente de hierro (Fe) 43.71% y azufre (S) 54.12% es decir es estequiométricamente mayoritaria en azufre, contiene además proporciones minoritarias de silicio del mineral sílice, así como otros elementos que están en muy bajas proporciones.

Tabla 4.1 Composición química del mineral de pirita.

% w/w del elemento mineral					
Fe	S	Si	Cu	Pb	Zn
43.71	54.12	0.0371	0.014	0.01	0.004

Las partículas de pirita se analizaron por difracción de rayos X confirmando la presencia de una sola fase mayoritaria compuesta por hierro y azufre del mineral de pirita. La figura 4.1 muestra el espectro de rayos X del FeS_2 identificado con el PDF 96-900-0595.

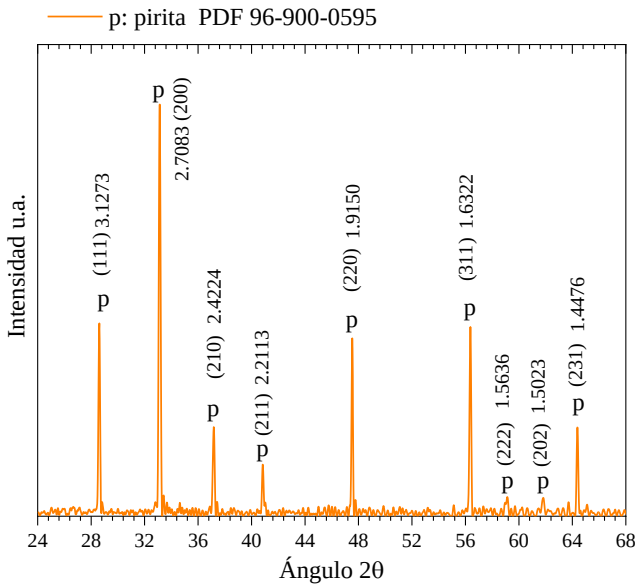


Figura 4.1 Espectro de difracción de Rayos X del mineral de pirita.

La pirita fue caracterizada por MEB-EDS la figura 4.2 presenta una micrografía de las partículas empleadas para esta investigación, se observa que las partículas muestran una morfología irregular y bordes angulados y fractura concoidea típica del mineral.

La micrografía de la figura 4.3 presenta una imagen a detalle de una partícula. Se observa que la superficie de la pirita está cubierta parcialmente de micropartículas, a esta se le realizó un análisis químico por dispersión de energías y también a la superficie aparentemente libre de estas partículas micrométricas.

La figura 4.4 a) y b) muestran los resultados de EDS para los puntos analizados, el número 1 muestra el espectro EDS de la superficie y el punto 2, 4.4 b) el espectro de las micropartículas adheridas.

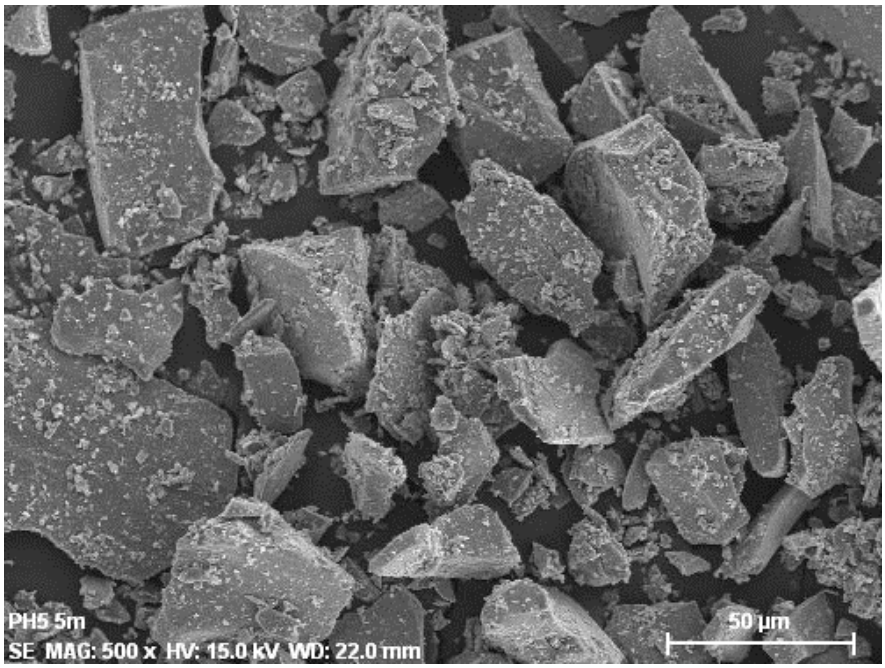


Figura 4.2 micrografía de MEB imagen general de las partículas de pirita.

Cuando las partículas se fracturan se exponen a la atmósfera (aire 21% O_2 y 79% de N_2 y otros gases) las superficies se oxidan y absorben oxígeno molecular, por tal razón se detecta tanto en la superficie como en las micropartículas y es mayor para estas últimas, indicando un proceso de oxidación de pirita, formado por azufre 29.28%, hierro 32.97% y oxígeno 37.75%.

Esta naturaleza influye en la flotación al ser este un proceso superficial donde la reacción con el medio acuoso forma sitios hidrofóbicos (punto 1) e hidrofílicos (punto 2). Cabe aclarar que los picos señalados con Cu en el espectro EDS 1 y 2 son debido al metalizado que se les da a las muestras para hacerlas conductoras, el cual en este caso fue de cobre.

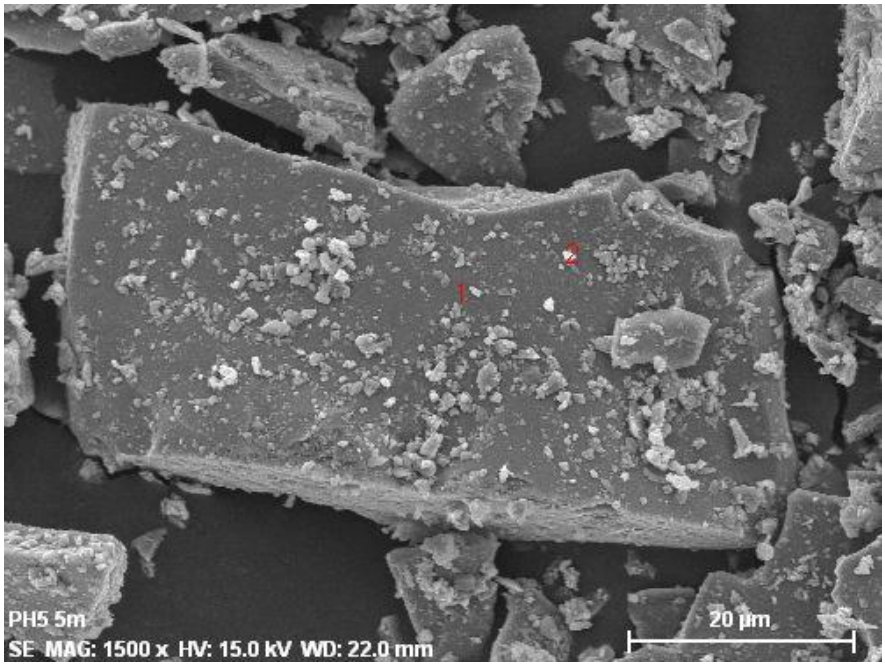
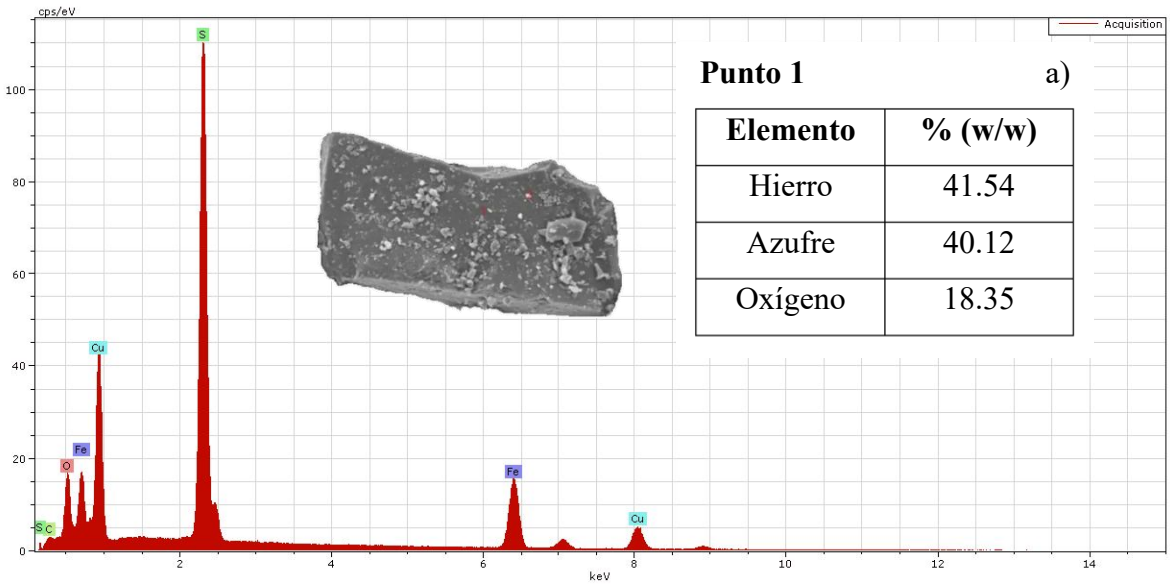


Figura 4.3 micrografía de MEB imagen a detalle de una partícula de pirita

.



Punto 1 a)

Elemento	% (w/w)
Hierro	41.54
Azufre	40.12
Oxígeno	18.35

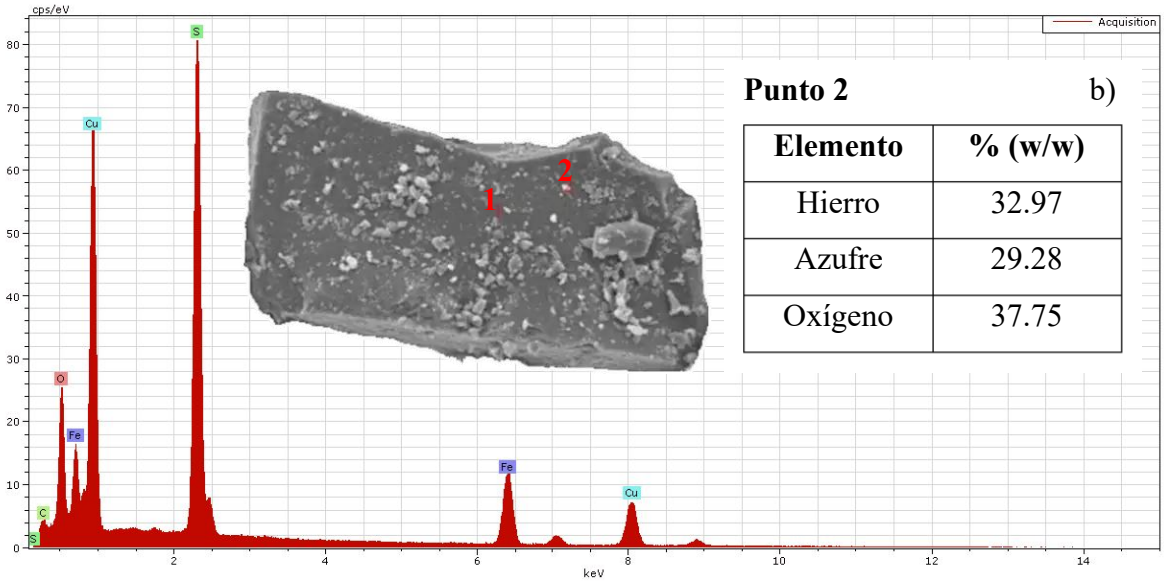


Figura 4.4 Espectros de EDS de los puntos 1 y 2 a) y b) superficie y micropartículas respectivamente señalados en la figura 4.3.

La figura 4.5 muestra el espectro del infrarrojo de la pirita usada en las pruebas de flotación, previo a estas pruebas el mineral se lavó copiosamente con una solución de EDTA 0.1M etilen diamina tetra ácido $C_{10}H_6N_2O_4$ (PM 292.2438 g/mol) este es un reactivo quelante, crea complejos con metales que tienen una estructura de coordinación octaédrica, es decir se emplea para disolver o disociar oxi hidróxidos de hierro hidrofílicos qué puedan influir en las pruebas de flotación.

Después del lavado por triplicado con EDTA el mineral de pirita se trató con abundante agua del grifo con la finalidad de disminuir o eliminar completamente los residuos del EDTA. Posteriormente el mineral obtenido en el proceso anterior tamizado en húmedo empleando los tamices mallas 400 (37 µm), 325 (45 µm), 270 (53 µm) y 200 (75 µm).

Las partículas usadas para las pruebas de flotación las de la malla 400 (37 μm), estas se caracterizaron por IR se observa en la figura 4.5 una intensa banda de absorción en 416 cm^{-1} atribuida a los enlaces covalentes S – S en la pirita y así como señales de transmitancia de los enlaces Fe –O en 454 cm^{-1}, 510 cm^{-1} atribuidos a los oxi hidróxidos conocidos como lepidocrocita γ-FeOOH y akaganeita β-FeOOH respectivamente, este último pico de mucha menor intensidad, esto indica una amplia eliminación de los productos de oxidación de la pirita, aunque no en su totalidad [38-40].

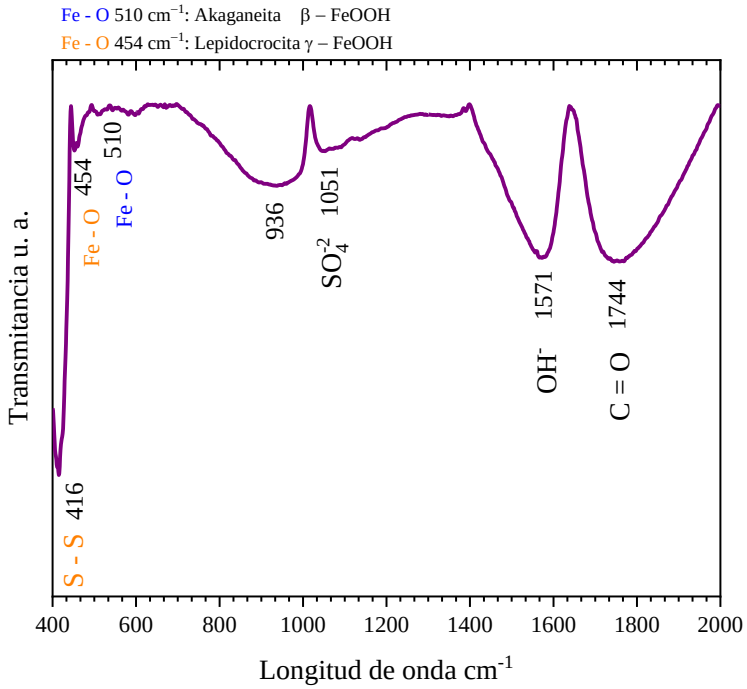


Figura 4.5 Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la pirita empleada en las pruebas de flotación

En la zona de los sulfatos metálic-os de 1000 a 1200 cm^{-1} se tiene una sola y amplia banda de absorción en los 1051 cm^{-1} indicando la presencia del ion sulfato libre en superficie. La ancha banda en 936 cm^{-1} corresponde a la presencia de sulfatos en la superficie de la pirita del modo de vibración v_1. En 1571 cm^{-1} se tiene la señal asignada al modo de vibración de flexión de las moléculas de agua incorporadas a la estructura del precipitado representado por el ion OH^-. La ancha e intensa banda en 1744 cm^{-1} muestra la presencia de enlaces C=O residual de lavado con EDTA.

Este mineral de pirita tal como se caracterizó se empleó para llevar a cabo las pruebas de flotación – depresión, evaluando un amplio rango de condiciones; tal como pH de flotación el cual se analizó desde 2 hasta 12, se evaluó el empleo de carbonato de sodio en diferentes concentraciones de cero a 1000 mg/L en medio ácido (6.0) y pH alcalino (9.0 y 9.5), el uso de cemento portland ordinario a pH inicial 6.0, así como la presencia del sulfato ferroso como depresor a pH ligeramente ácido de 6.0.

En cada prueba de flotación se monitoreó constantemente la modificación química de la pulpa, tanto el pH cómo el potencial óxido de reducción (con sus siglas en ingles oxidation reduction potential ORP) mV y la conductividad eléctrica (μs/cm), las partículas de pirita presentes en el concentrado se caracterizaron mediante FTIR para determinar los enlaces covalentes resultantes responsables de la flotación o depresión de pirita y en base a esto determinar qué fases son beneficiosas para la flotación o perjudiciales.

Así también para determinar las especies responsables de la depresión de pirita, lo cual es el punto central de esta investigación a razón de que la pirita es el sulfuro metálico más abundante en los yacimientos minerales, por lo que se trabaja arduamente en las plantas concentradoras industriales para disminuir su presencia (%) en los concentrados minerales de los metales base (Cu, Pb, Zn).

IV.2 Flotación – depresión de pirita en función del pH

La pirita tiene flotabilidad natural, en parte atribuida a las diferentes impurezas y formas cristalinas lo cual influye negativamente en la depresión. Además, durante la trituración y molienda de mezclas de minerales se presentan algunos iones tales como cobre Cu^{2+} o plomo Pb^{2+} en la pulpa de flotación por efecto de la oxidación superficial de los elementos de los sulfuros y estos ejercen un efecto positivo en la activación de pirita permitiendo un concentrado mezclado con pirita reduciendo su calidad y costo de venta.

Estos factores pueden ser influenciados por el pH, la figura IV.6, A) y B) muestra la flotabilidad de pirita sin colector en un amplio rango de pH desde 2 a 5.6 y de 8 a 12 respectivamente, se observa que las curvas de flotación son similares tanto a pH ácido como alcalino (de 2 a 9) logrando una flotación acumulativa del 90% w/w en un tiempo máximo de 10 minutos.

De esta manera se tiene, que cuando se han cumplido 4 minutos de proceso se alcanza en promedio el 76 % w/w de separación cabe recordar que estas pruebas se realizaron sin colector, solo con 60 mg/L de espumante MIBC, y en este rango de pH 2 a 9 la pirita flota naturalmente sin la ayuda del colector, es decir un mineral superficialmente libre de óxidos, hidróxidos, sulfatos y carbonatos de hierro tiene alta flotabilidad natural, este tipo de superficie es la mostrada en la figura 4.5, el carácter hidrofóbico lo aporta los enlaces S – S.

Valores de pH mayores de 10 en la pulpa de flotación, causan la depresión de pirita así a pH 12 se tiene el menor porcentaje acumulativo de pirita en el concentrado siendo este de alrededor del 40 % w/w en 10 minutos de proceso. La hidrofobicidad natural de la pirita se mantiene intacta en un amplio rango de pH (2 a 9) y este comportamiento es muy preocupante para el proceso industrial lo cual hace necesaria la adición de reactivos depresores, siendo el más usado el cianuro de sodio, el cual, en el agua se disocia y forma un complejo de ferrocianuro con el hierro de la pirita causando su depresión.

El alto contenido de pirita en los yacimientos minerales de los sulfuros base conlleva el aumento del consumo de CN^- cómo depresor y por tal el impacto en la contaminación es sustancialmente mayor, por lo cual la depresión de pirita en la industria se realiza a pH alcalino. En ese trabajo el pH se ajustó con hidróxido de sodio (de 8 a 12) este es un buen depresor de pirita tal como se observa en figura IV.6 B) es decir los cambios que genera tanto en la química de la pulpa como en la superficie del mineral logran la depresión de pirita.

Por otra parte la figura IV.7 A) y B) muestran el monitoreo del pH en cada etapa de acondicionamiento de la pulpa de flotación, este se inicia con el agua destilada, después se añade el espumante 60 mg/L de MIBC, posteriormente el mineral el cual le da un carácter

ácido a la pulpa dando un pH ácido de 5.5 a continuación se ajusta el pH ya sea con ácido sulfúrico diluido (1 M) o con hidróxido de sodio (1 M) según sea el caso y una vez concluido el tiempo de acondicionamiento se inicia la prueba de flotación. Colectando partículas de pirita en tiempos de 30 segundos, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 minutos.

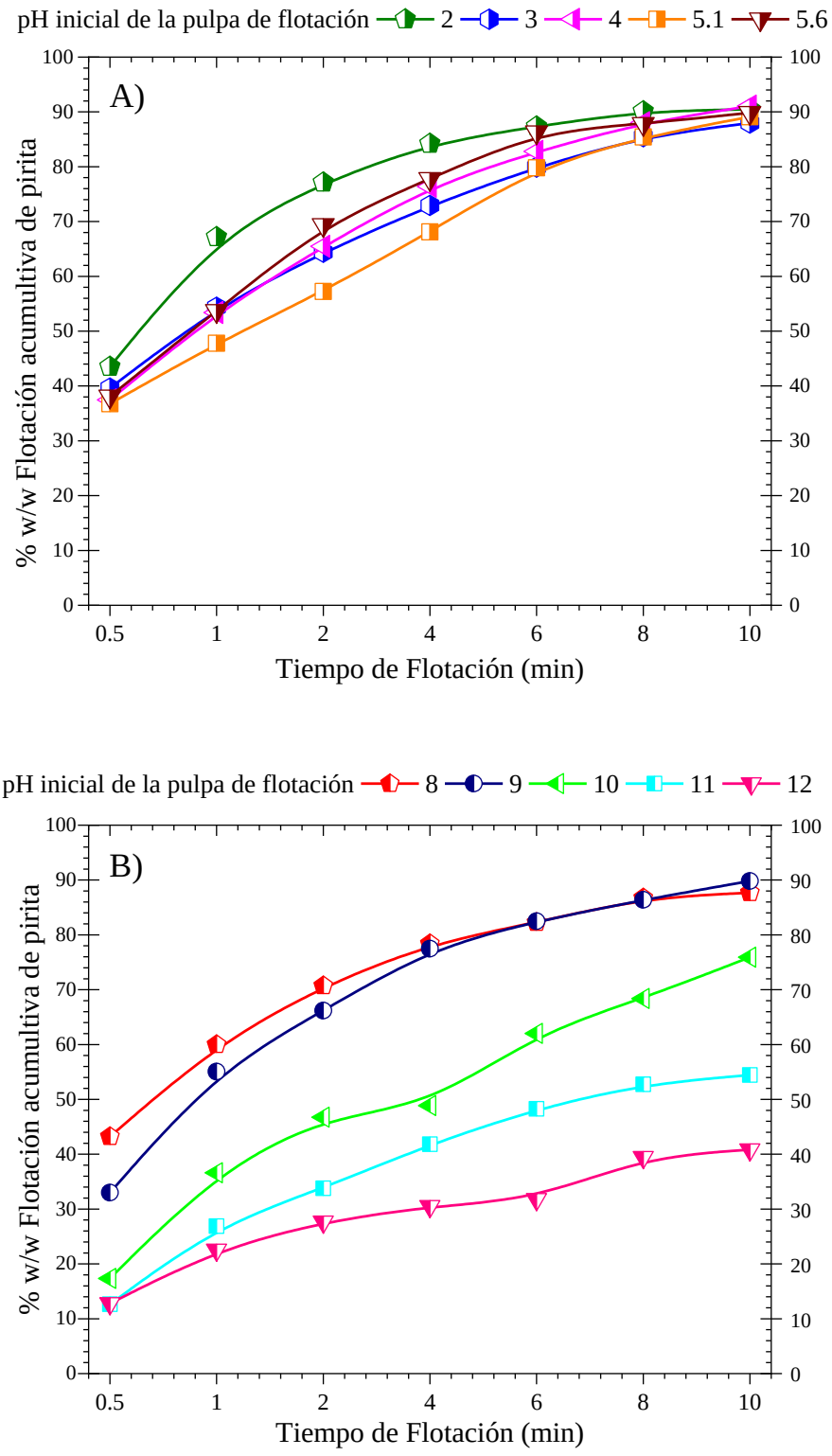
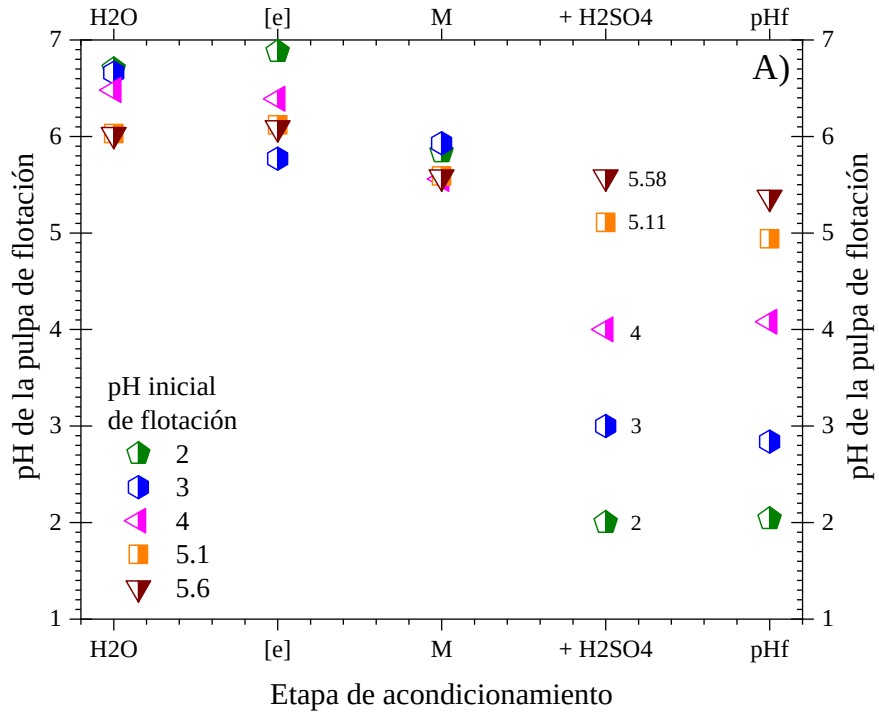


Figura 4.6 Curvas cinéticas del comportamiento de flotación de pirita en función del pH A) pH ácido B) alcalino ajustado con H_2SO_4 y NaOH respectivamente.



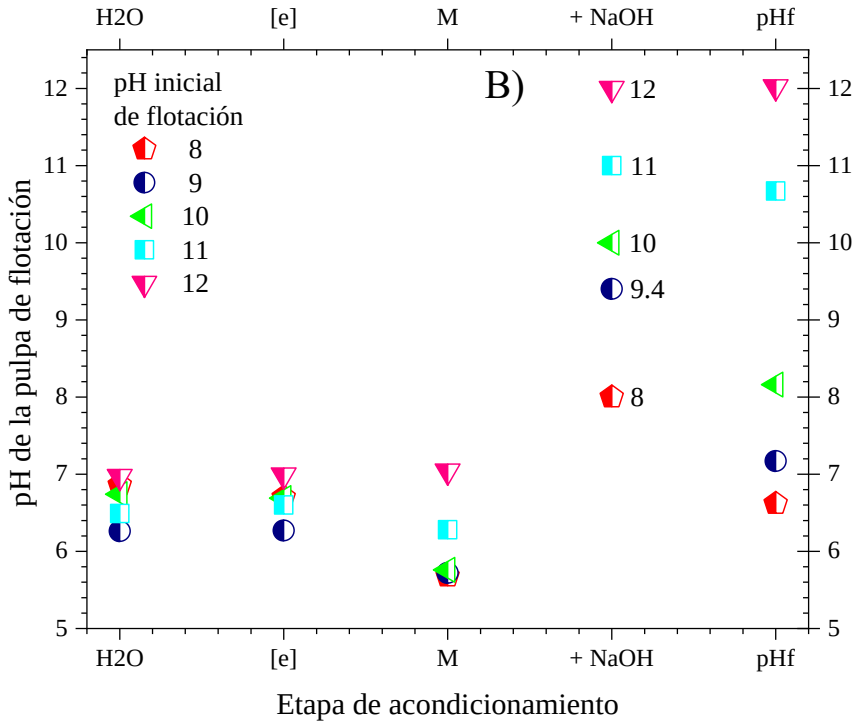


Figura 4.7 Monitoreo del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación A) pH ácido y B) alcalino.

Cuando la pulpa de flotación es ácida, al final de la prueba el pH se mantiene prácticamente sin cambios. Se ha citado previamente que los productos de oxidación del hierro y del azufre de la pirita afectan la flotación. Cabe destacar que la oxidación superficial de FeS_2 se presenta en todo el rango de pH, sin embargo, estos productos como se vio en las gráficas anteriores en cierto rango de pH (2 a 9) influyen positivamente en la flotabilidad sin colector de pirita.

Es decir, los productos de oxidación aun estando presentes en la superficie del mineral no afectan la flotación sin colector, en figuras posteriores se mostrará el estado superficial de pirita a diferentes valores de pH de flotación, analizada vía infrarrojo. Por lo tanto, además de los productos de oxidación de la pirita presentes, se tiene que la química de la pulpa de flotación igualmente influye positivamente cuando el pH se Encuentra entre 2 y 9 figura IV. 7 B).

Esta figura muestra que el pH al final de la flotación disminuye significativamente cuando se tienen un ambiente químico alcalino por ejemplo a pH inicial 8, al final de los 10 minutos de flotación este disminuye quedando en un pH de 6.62 esta disminución es atribuida al consumo de los iones OH^-, por efecto ya sea a la descomposición de los iones hidroxilo y la formación de agua y oxígeno gaseoso reacción 13

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^- \qquad (13)$$

Así como por la absorción molecular de los iones OH^- a la superficie del mineral formando hidróxidos de hierro, no obstante, esta disminución del pH y consumo de iones OH^- no afectan la flotabilidad del mineral especialmente cuando el pH inicial es 8 y 9. Sin embargo el pH sí influye si es 10, 11 y 12 como muestra en la figura IV.6 B)

El potencial de la pulpa expresado como *Eh* con unidades de miliVolts (mV) mide si el sistema acuoso de flotación es favorecido por reacciones de oxidación *Eh* (+) o por un ambiente reductor *Eh* (–) así la figura IV.8 A) y B) muestran el comportamiento del potencial de pulpa *Eh* (mV) en función de la etapa de acondicionamiento.

El aumento del *Eh* (mV) en la pulpa debido al H_2SO_4 0.1 M adicionado produce un potencial más oxidante por ejemplo a pH 2.0 el *Eh* es de +528 mV. Mientras que el aumento de la alcalinidad de la pulpa de flotación de pirita en ausencia de colector disminuye el *Eh* hasta valores de −50.1 mV a pH 12, esto indica que la flotación de pirita se ve favorecida en potenciales oxidantes.

El *Eh* a pH 2.0 fue el límite con el cual se obtiene eficiencias de flotación de alrededor del 90 % w/w potenciales positivos menores provocan la disminución de la flotación de pirita es decir un potencial de + 68.6 mV a pH 10 provoca una máxima flotación del 75.93 % w/w, en 30 segundos de flotación se alcanza alrededor del 40 % w/w la disminución de la flotabilidad del mineral se ha reportado previamente [15].

Estos resultados son evidentes y la pirita se deprime con el incremento del pH alcalino el cual conduce a la disminución de potencial de pulpa hasta valores negativos (reductores), para llegar a pH 12 por ejemplo se emplea hidróxido de sodio 1M y la concentración de iones OH^- incrementa significativamente e interactúa con la superficie de las partículas de pirita alterando su naturaleza superficial y por tal el carácter hidrofóbico de las partículas dejando una superficie hidrofílica

La oxidación superficial del azufre de los enlaces S -S y Fe – S de la pirita conduce a la disminución de los sitios activos de adsorción del espumante a la superficie y por ende la flotación de pirita sin colector disminuye. La pregunta es, que especies superficiales le dan este carácter hidrofílico al mineral para su depresión superficial.

La pirita concentrada a los 30 segundos y 10 minutos de flotación de todos los pH's evaluados se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR, cabe citar qué en esta técnica se hace incidir un haz de luz infrarroja sobre la muestra causando la vibración de las moléculas con enlace covalente. La figura IV.9 muestra los espectros de FTIR de las partículas de pirita flotadas en las pruebas de pH 2 a 5.0 y de la muestra usada para las pruebas de flotación.

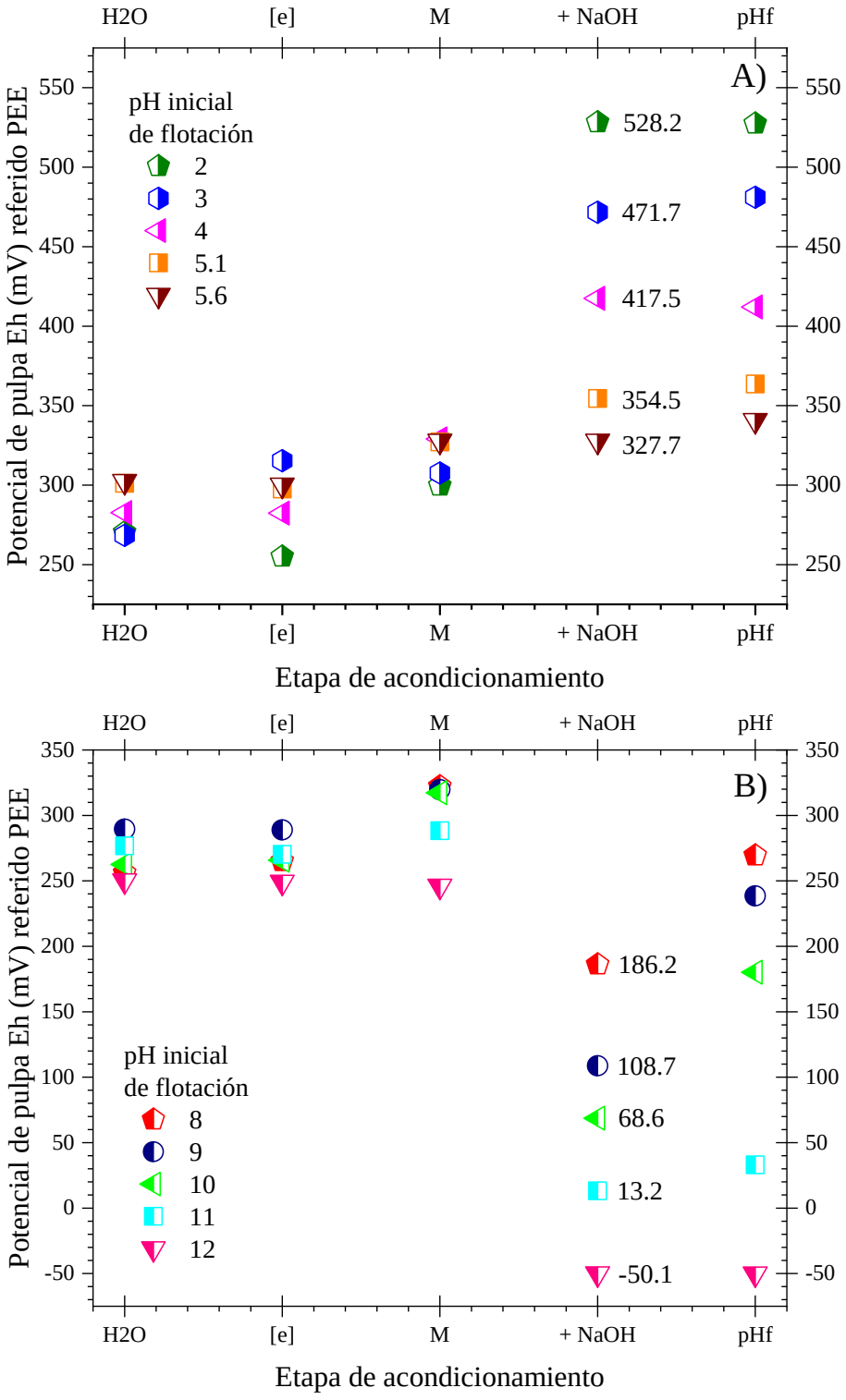


Figura 4.8 Comportamiento del potencial de pulpa referido al potencial del electrodo estándar de hidrogeno (PEE) en función del pH y la etapa de acondicionamiento A) ácido y B) alcalino.

La superficie de la pirita fresca o lavada contiene los enlaces covalentes S – S en 418 cm^{-1} típicos del sulfuro de hierro FeS_2, en 452 cm^{-1} se presenta el enlace Fe – O correspondiente a la especie lepidocrocita γ-FeOOH, además se tiene una débil y tenue banda de adsorción en alrededor de 511 cm^{-1} de los enlaces Fe – O del hidróxido de hierro de Akaganeita β-FeOOH [38 -40].

En la zona espectral correspondiente a los sulfatos de 1000 a 1200 cm^{-1} las bandas de absorción son anchas y solo se presentan dos señales en alrededor de 931 cm^{-1} y 1053 cm^{-1}. La presencia de bandas de enlace en la región correspondiente a los enlaces C – O y C = O indica la formación de carboxilato COO^- en alrededor de 1572 cm^{-1} y carbonilo C = O en alrededor de 1751 cm^{-1} correspondiente al ácido carboxílico consecuencia del lavado de la pirita con EDTA, la formación de estas especies puede influir en la flotación – depresión de pirita, lo cual se analiza a continuación.

Cuando se efectúa la flotación de pirita sin colector lavada con EDTA y en presencia de solamente espumante 60 mg/L de MIBC, la eficiencia de flotación es en promedio del 90% w/w esto es debido a la hidrofobicidad del mineral principalmente adjudicada a los enlaces S – S de la pirita en alrededor de 418 cm^{-1} la fuerte intensidad de este enlace es indicativo de la alta flotabilidad del mineral en este rango de pH como se observa en la figura 4.9.

Además de las especies hidrofóbicas, la pirita también presenta especies que le dan un carácter hidrofílico sin embargo como se apreció en las curvas de recuperación de la figura IV. 6 A) su influencia negativa en este rango de pH y en un lapso de 10 minutos de flotación es de alrededor del 10 % w/w.

Estas especies hidrofílicas son: la presencia de una fuerte e intensa banda de absorción en 458 cm^{-1} de los enlaces Fe – O adjudicado a la fase de lepidocrocita γ – FeOOH. En alrededor de 594 cm^{-1} se presenta igualmente un intenso pico de absorción correspondiente al enlace Fe – O de la Akaganeita β – FeOOH.

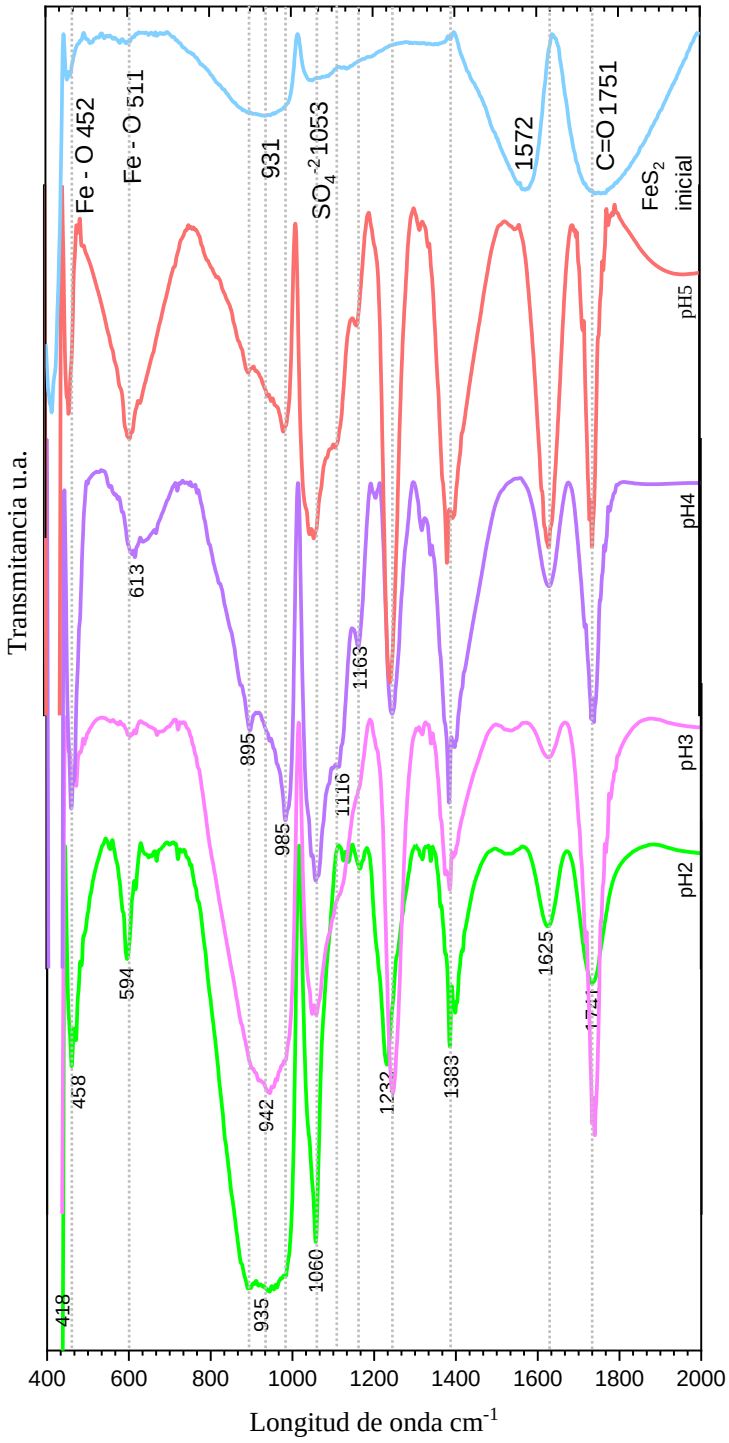


Figura 4.9 espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos a pH ácido, 2, 3, 4 y 5

En la zona correspondiente a los sulfatos se presentan a pH 2 y 3 amplias y fuertes bandas de absorción en 935 cm^{-1} y 942 cm^{-1} respectivamente mientras que a pH menos ácido 4 y 5 se forma un estrecho y fuerte y pico en 985 cm^{-1} estas bandas de enlace son atribuidas al modo de vibración v_1 de la banda suprimida del sulfato indicando que su simetría se ve reducida por su coordinación con los cationes de hierro (Fe^{3+}).

Estas bandas son indicativas de la división de la principal señal del sulfato (SO_4^{2-}) de 1000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} con tres bandas de absorción ubicadas en 1060, 1116 y 1163 cm^{-1} esto indica que la coordinación del sulfato con el hierro (Fe^{3+}) se da de manera monodentada, resultados similares se han publicado previamente [38-40].

Se ha descubierto anteriormente qué estas especies formadas superficialmente corresponden a especies hidrofílicas, la técnica de FTIR es una herramienta importante para detectar estas especies que sin su aplicación no podrían ser identificadas por otra técnica, tal como difracción de rayos X o microscopia de barrido.

Los enlaces al C = O presentes en la pirita fresca permanece en todo el rango de PH analizado de 2 a 5.6 modificándose la forma del pico, siendo este más estrecho presente en 1741 cm^{-1} esto indica que no obstante la acidez de la pulpa de flotación este enlace no se modifica.

Mientras que el enlace C – O del carboxilato (COO^-) reacciona en el medio ácido y forma ion carbonato libre superficialmente con una banda principal en alrededor de 1383 cm^{-1} la escisión de esta banda indica la coordinación del carbonato con el hierro férrico (Fe^{3+}) catiónico.

En este rango de evaluación del pH de flotación de 2 a 5.6 todos los espectros de infrarrojo muestran una intensa banda de absorción asignada al modo de vibración de flexión de las moléculas de agua representada por el ion hidroxilo OH^- en alrededor de 1625 cm^{-1}. En enlace en 1232 cm^{-1} es atribuido al doble enlace del azufre con el oxígeno formado sulfoóxido S = O [38 -39]

La figura IV. 10 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos para la pirita flotada en pH alcalino. A diferencia de los IR de la pirita a pH ácido en las partículas de FeS_2 flotadas a pH alcalino 8 a 12 se disuelve la banda de enlace de la Akaganeita β – FeOOH presente en 613 cm^{-1}, y solo aparece una tenue banda en alrededor de 495 cm^{-1} de la lepidocrocita γ – FeOOH.

Mientras que las bandas correspondientes a los enlaces hierro carbonato Fe – CO_3^{2-} se ven favorecidas sustancialmente detectadas en alrededor de 731 cm^{-1} estos enlaces indican la formación de siderita ($FeCO_3$) la formación de estos compuestos se verifica además por las bandas de absorción en 1408 cm^{-1} y 1464 cm^{-1} la división de la banda principal de ion carbonato en dos o más bandas de absorción es indicativo de la formación de compuestos con el hierro de la pirita siendo principalmente detectada la siderita ($FeCO_3$) [38-40].

Respecto a los espectros de IR mostrados en la figura IV. 9 los espectros de la pirita a pH alcalino muestran una banda que crece en intensidad a pH 12 ubicada en alrededor de 877 cm^{-1} corresponde a las fases enlaces Fe – O del hidróxido de hierro de goethita $Fe_2O_3 * H_2O$. Esta banda no se presenta a pH ácido. Mientras que la banda correspondiente a la vibración v_1 de sulfato disminuye significativamente su intensidad. Se presentan cuatro bandas de absorción en la zona de sulfatos en 1018 cm^{-1}, 1016 cm^{-1}, 1189 cm^{-1} y 1268 cm^{-1} indicando la formación de complejos bidentados con el hierro de la forma mostrada en la figura IV. 10.

La banda de absorción del enlace C – O del carboxilato COO^- en 1572 cm^{-1} cabe citar que este compuesto es el producto de la reacción entre un ácido orgánico como el EDTA y un ion metálico como el hierro de la pirita. Se observa de la figura IV. 10 que a pH 9, 10 y 11 este enlace se disuelve y la banda característica correspondiente no aparece en estos espectros de infrarrojo, las eficiencias de flotación para estos pH son de 90 % w/w, 75.9 % w/w y 54.4 % w/w respectivamente. En tanto a pH 8 esta banda presenta una intensidad similar a la pirita empleada en las pruebas. La diferencia entre una buena respuesta a la flotación y la depresión de pirita es la absorción de iones OH cm^{-1} presente en 1640 cm^{-1} [38, 39].

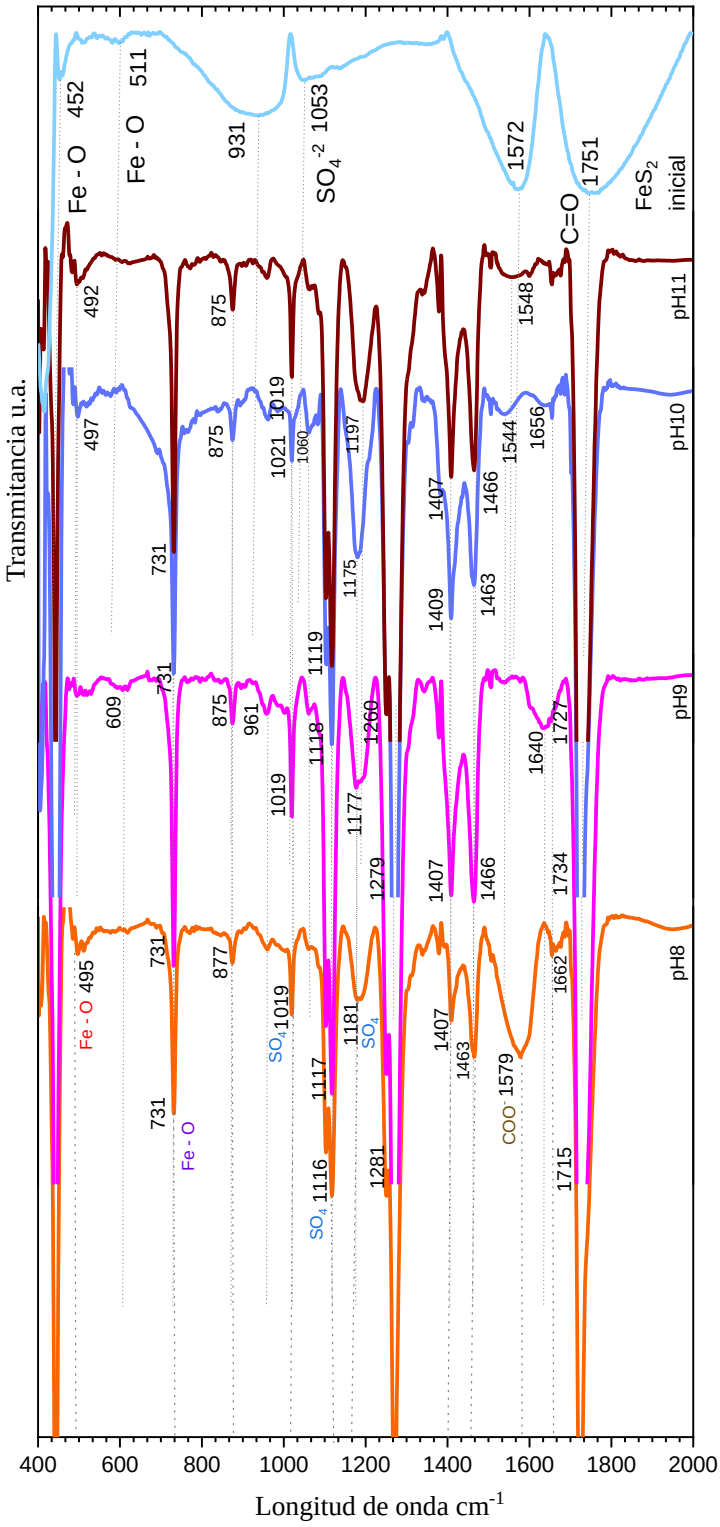


Figura 4.10 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos a pH, 8, 9, 10 y 11.

Para todos los pH's de flotación alcalinos evaluados de la pirita flotada en 30 segundos se presenta una intensa banda de absorción en 1724 cm^{-1} asignada al modo de vibración de los ácidos carboxílicos, es decir cuando la flotación es alrededor del 91 % w/w a pH 4 y cuando es del 40.8 % w/w a pH 12 esta banda de absorción se presenta y se mantiene con fuerte intensidad.

Respecto a la figura IV.10 muestra la posición de las bandas de absorción del ion sulfato para diversas especies de sulfatos metálicos. En el caso del hierro el sulfato SO_4^{2-} se coordina químicamente con los cationes polivalentes del hierro de manera mono y bidentada con tres y cuatro bandas de absorción respectivamente de la banda principal C_{3v} del ion sulfato.

IV.3 Influencia del cemento portland (CPO)

Como se observó anteriormente el pH de la pulpa de flotación es un buen depresor de pirita de pH 10 a 12 y la superficie se activa de pH 2 a 9.0. En esta sección se analiza la flotación sin colector y/o depresión de pirita en presencia de cemento portland ordinario (CPO) (cemento gris para construcción) a pH ácido (alrededor de 6.0-6.5). La figura IV.11 muestra las curvas de flotación de pirita en presencia de 360, 720 y 1000 mg/L de CPO, cabe destacar que la máxima flotación sin colector acumulativa de pirita después de 10 minutos es menor al 22% w/w cuando en la pulpa de flotación se tiene 720 mg/L de CPO el % w/w acumulativo es del 20%.

El COP en la pulpa de flotación a un pH ácido deprime sustancialmente a la pirita cabe resaltar que en los primeros 30 segundos de flotación, la separación es menor al 4% w/w y como es de esperar, esta aumenta progresivamente con el tiempo, no obstante, la flotación con pirita es mucho menor respecto a la prueba de flotación sin colector y sin CPO a pH ácido tal y como se muestra en la figura IV.12

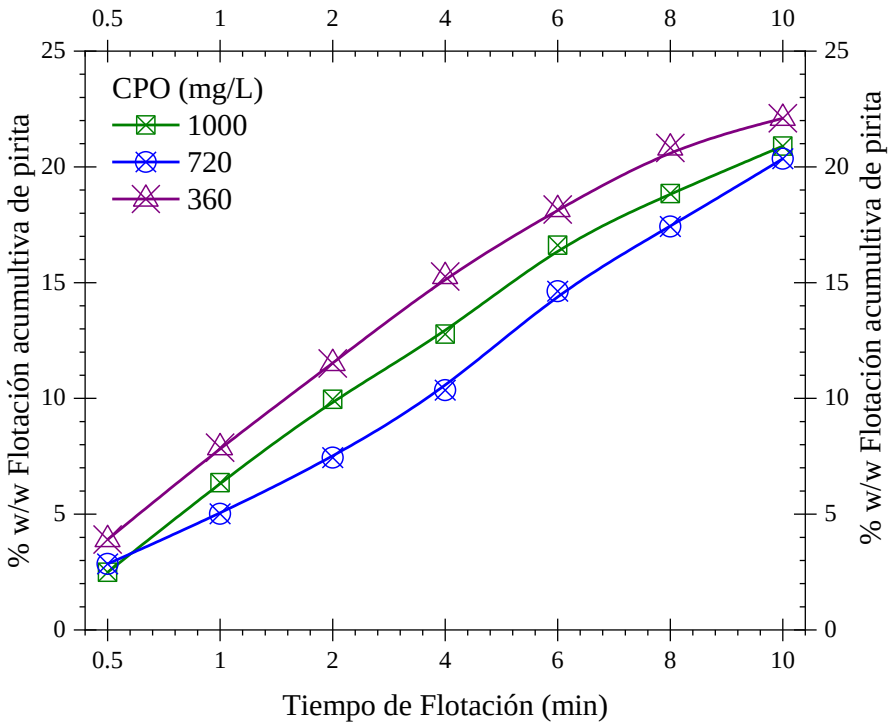


Figura IV.11 Curvas de flotación sin colector de pirita en presencia de CPO a un pH ácido

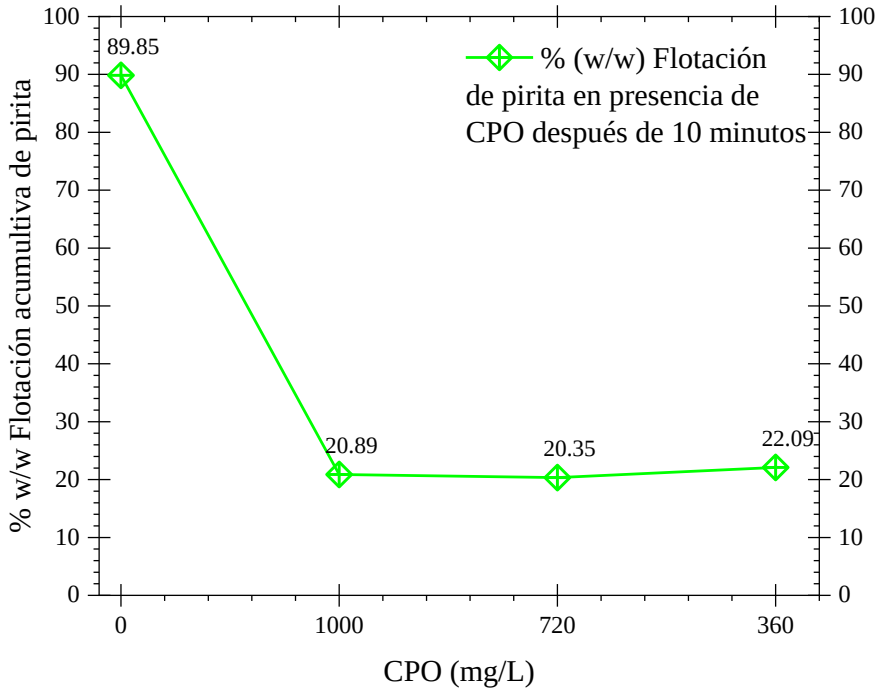


Figura IV.12 Comparación del % w/w de flotación sin colector sin y en presencia de CPO a pH ácido.

La razón de llevar a cabo la flotación en ausencia de colector y conteniendo CPO a pH ácido es porque en este valor la hidrofobicidad de la superficie de pirita se mantiene sin cambios y la pirita flota considerablemente, por ejemplo, a pH 5.6 se tiene un 89.8% w/w de flotación. En esta sección se experimentó si el CPO en condiciones ácidas podría sustraer esta hidrofobicidad natural de pirita y evitar o disminuir su presencia en el concentrado. Esta depresión se logró incluso cuando se tienen solamente 360 mg/L de CPO.

El CPO en condiciones ácidas es un excelente depresor de pirita FeS_2, este mineral es la especie sulfurosa más abundante en los yacimientos minerales de sulfuros base Pb, Cu, Zn, lo cual contamina los concentrados afectando el costo de venta de la tonelada lo cual causa el aumento de la contaminación, no obstante, de estos resultados aún resta explorar la influencia del CPO en los sulfuros como la galena, jamesonita, esfalerita, calcopirita, entre algunos otros, para conocer si el CPO también deprime a los sulfuros de metales base.

Durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación sin colector de pirita a un pH ácido se monitoreo tanto el pH como el potencial de pulpa, esté referido al electrodo estándar de hidrógeno, es decir al valor medido del potencial óxido reducción (POR) usando el potenciómetro y el electrodo de pH de filamento de platino, se convirtió a potencial de pulpa mediante la adición de +272 mV al valor obtenido en cada etapa de acondicionamiento.

La figura IV.13 presenta el monitoreo del pH de la pulpa en pruebas usando CPO, la adición del mineral (8 gramos a la solución) proporciona un pH de alrededor de 7.5, a continuación, se disminuye, adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1M, al alcanzar un valor de 6.0 se adiciona la cantidad de CPO esto genera un pH muy alcalino mayor a 11, con 1000 mg/L y 720 mg/L mientras que con 360 mg/L da un pH de 10.6. Esto es, las fases componentes del cemento solubles en agua aumentan el pH de la pulpa tal como el óxido de calcio CaO.

De la figura IV.13 se observa que al final de la prueba el pH incrementa hasta valores mayores a 9.0, esto sugiere invariablemente la formación de iones hidroxilo OH^- como indica la reacción (4.13) mostrada anteriormente, así como la continua reacción de las partículas de cemento como, óxido de calcio CaO, alita Ca_3O_5Si, Celita $Al_2Ca_3O_6$, aluminato tricálcico y

belita Ca_2SiO_4, silicato di cálcico, el CPO contiene $CaCO_3$, MgO y magnesio ferrita, tal como se muestra en la figura 4.14, y son los responsables de liberar iones hidroxilo OH^- a la pulpa de flotación y con eso aumentar el pH.

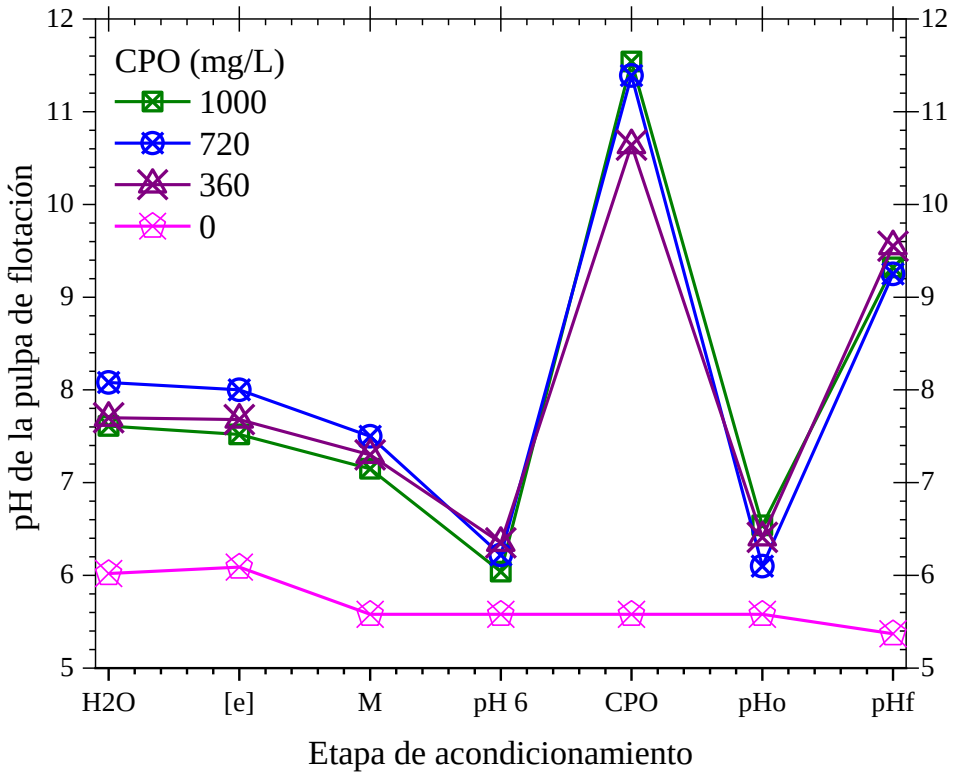


Figura IV.13 Monitoreo del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación en presencia de CPO 1000, 720 y 360 mg/L.

La figura IV. 14 presenta los espectros de DRX del cemento sólido (fresco), del cemento resultante después de haber estado en agua destilada a pH 11 y seco, así como el CPO resultante a pH 6.0. Algunas de las fases cristalinas del CPO reaccionan al contacto con el agua tales como el CaO, el Ca_3O_5Si (alita), $Al_2Ca_3O_6$ (Celita), Ca_2SiO_4 (belita), disminuyendo su intensidad o disolviéndose las fases mencionadas y formándose otra nueva como la etringita.

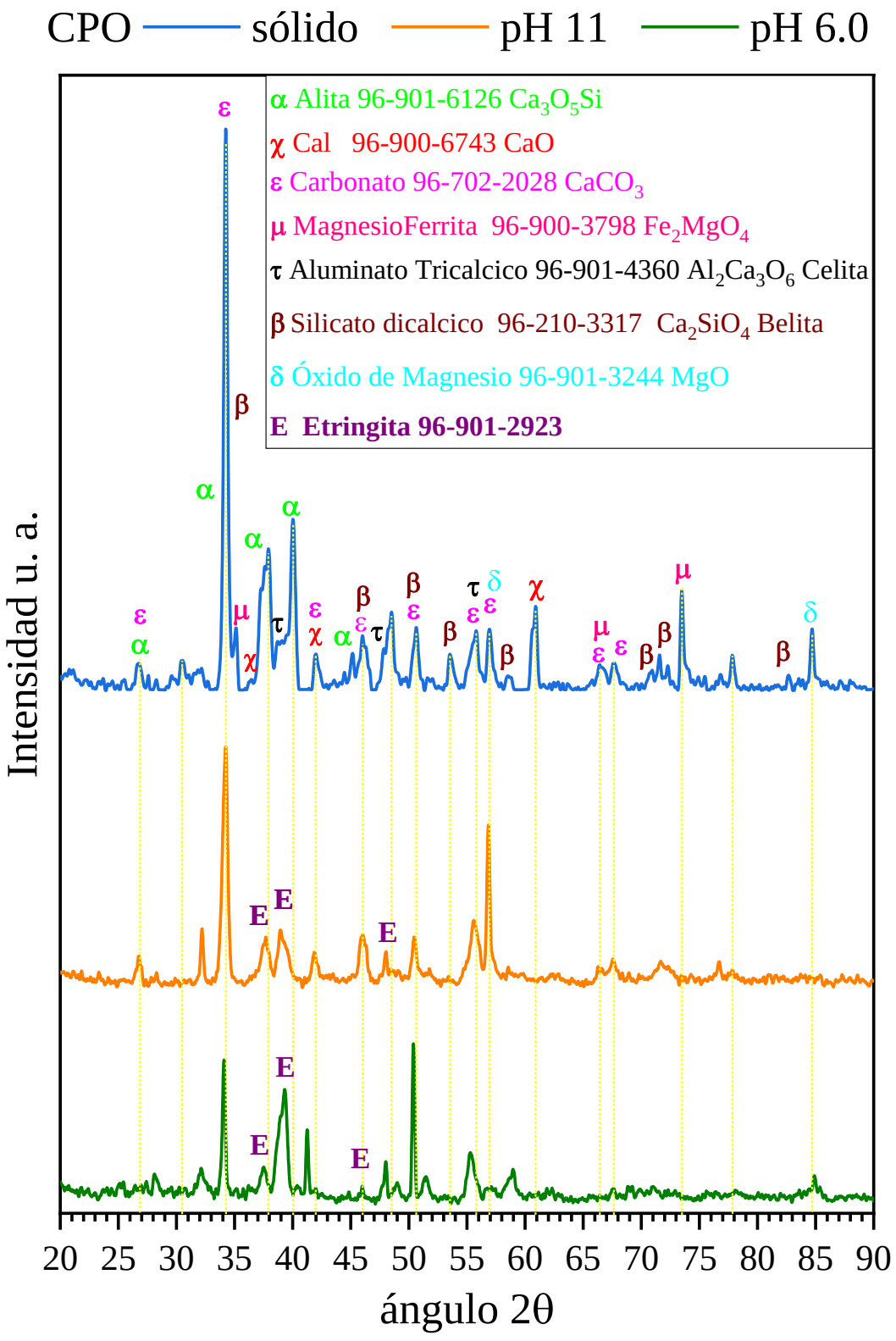


Figura IV.14 Espectros de DRX del cemento fresco, obtenido de una disolución a pH 11 y 6.

La reacción del CPO en el medio acuoso causa el aumento del pH y de la conductividad eléctrica de la solución debido a las fases solubles en agua, como el óxido de calcio el cual genera iones hidroxilo (OH^-). La figura IV.15 muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica k (µs/cm) la pulpa durante el acondicionamiento de las pruebas de flotación en presencia de CPO a pH ácido.

La adición del CPO aumenta naturalmente la k(µs/cm) a valores de 850 µs/cm con 1000 mg/L de cemento, posteriormente se ajusta el pH con ácido sulfúrico añadiendo iones a la pulpa y así aumentando la k(µs/cm). Sin embargo, al final de la prueba los iones de OH- reacción 14 se absorben a la superficie del mineral formando nuevos productos de oxidación.

$$OH^- \Rightarrow OH^- \text{ adsorbido} + e^- \qquad (14)$$

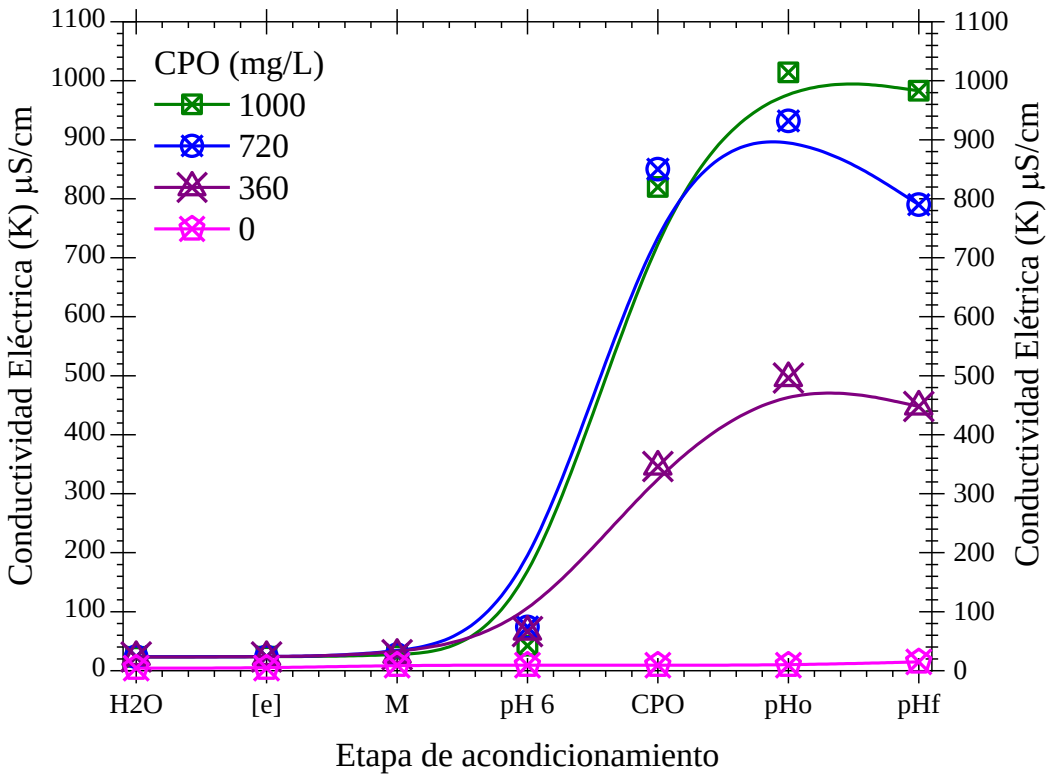


Figura IV.15 Comportamiento de la conductividad eléctrica K (µS/cm), durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación en presencia de CPO 1000, 720, 360 y 0 mg/L.

La k(μs/cm) se puede usar como un indicativo de las reacciones que están ocurriendo superficialmente durante la flotación tal como la adsorción del ion hidroxilo y la formación de especies hidrofílicas las cuales son responsables de la depresión de los sulfuros minerales. La flotación sin colector y depresión de la pirita en presencia de CPO y a un pH ácido se efectúa a un potencial de pulpa de alrededor de +300 mV esto es un potencial oxidante, características que le dan a los componentes de la pulpa a ser oxidados (perder electrones) preferentemente.

Al concluir la prueba de flotación el potencial de la pulpa decrece hasta aproximadamente +100 mV, esta disminución indica la transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas involucradas, por ejemplo, la oxidación de pirita produce un flujo de 14 electrones (e^-) reacción 15

$$FeS_2 + 8H_2O \Rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 14\ e^- \qquad 15$$

Esta reacción genera iones hidrógeno, los cuales tienden a disminuir el pH sin embargo estos iones H^+ a su vez tienden a reaccionar según la reacción 16 y consumir los e^- perdidos en la reacción (4.3) de esta manera el pH aumenta al final de la flotación como muestra en la figura IV. 15

$$H^+ + O_2^- \text{ acuoso} + e^- \Rightarrow OH^- \qquad 16$$

$$\Delta G^\circ = -41.493 \text{ kcal/mol}$$

La figura IV.16 muestra los espectros de infrarrojo de pirita usada para este trabajo, el cemento gris sólido y de la pirita obtenida en el concentrado en los primeros 30 segundos de flotación sin colector y en presencia de 1000, 720 y 360 mg/L de CPO. En el caso del CPO sólido presenta bandas de enlace característicos de las fases cristalinas detectadas en DRX, por ejemplo, en 636 cm^{-1} y 1354 cm^{-1} se presentan los modos de vibración de los enlaces Al – O del aluminato tricálcico $Al_2Ca_3O_6$ celita.

Para el cemento portland, los enlaces Ca – O de las fases CaO de la cal, de la belita Ca_2SiO_4, de la celita $Al_2Ca_3O_6$ se representan por las bandas de absorción en 715 cm^{-1}, 842 cm^{-1} y la débil señal en 1461 cm^{-1}. Estos enlaces también se atribuyen al carbonato de calcio. El cemento gris también presenta especies que tienen enlaces Mg – O de las fases de óxido de magnesio y de la ferrita magnesio en alrededor de 420 cm^{-1}.

Los enlaces Si – O del silicato di cálcico (belita) Ca_2SiO_4 se presenta en 1189 cm^{-1}. En 1544 cm^{-1} se encuentra la absorción de moléculas de agua con el modo de vibración de tensión de los enlaces O – H del agua.

En lo que respecta a la flotación de pirita en presencia de CPO, solamente flota alrededor del 4 % en los primeros 30 segundos la figura IV.16 muestra los espectros de IR para el sulfuro de hierro obtenido en presencia de 1000, 720 y 360 mg/L de cemento gris (CPO). Para los tres espectros en la longitud de onda de 420 cm^{-1} se tiene la banda de absorción de los enlaces Mg – O.

La depresión de la pirita en las pruebas de flotación sin colector se le atribuye a la adsorción o formación de especies hidrofílicas que disminuyen las fases hidrofóbicas y causan la depresión del mineral. Para los IR de la pirita flotada en presencia de CPO con concentración de 720 y 360 mg/L en 462 cm^{-1} ,796 cm^{-1} y 920 cm^{-1}, 947 cm^{-1}, de los enlaces Si – O del silicato di cálcico Ca_2SiO_4 belita y de la alita Ca_3O_5Si.

Los enlaces Al – O del aluminato tricálcico de la celita $Al_2Ca_3O_6$ se encuentran en alrededor de 606 cm^{-1}, 666 cm^{-1} y 1386 cm^{-1}. Los productos de oxidación del hierro de la pirita como la goethita Fe_2O_3* H_2O se detectan con la banda de enlace en alrededor de 870 cm^{-1}, 873 cm^{-1} del Fe – O [38, 39].

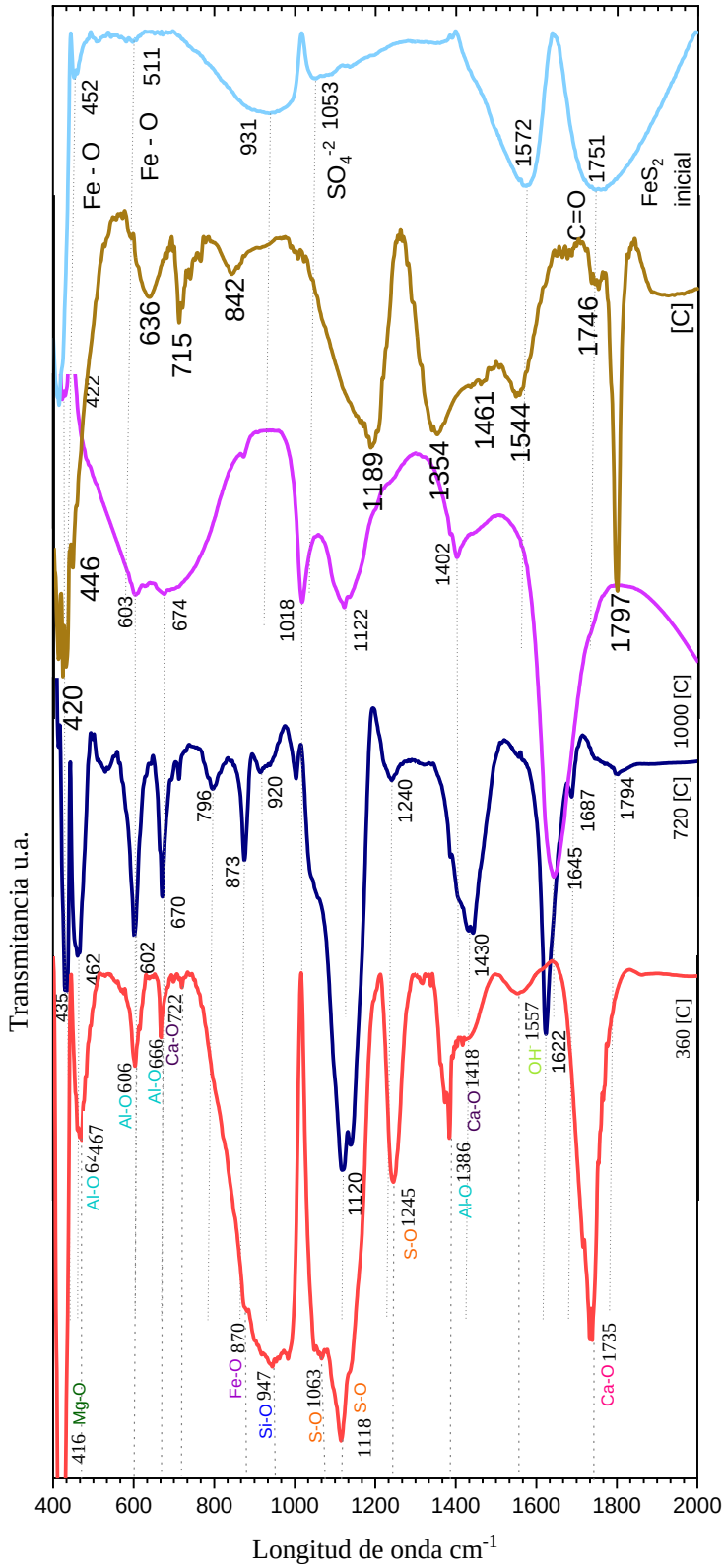


Figura 4.16 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos en presencia de cemento portland ordinario CPO 360, 720 y 1000 mg/L.

En la región de los sulfatos de 1000 a 1200 cm^{-1}, se detectó la escisión de la banda principal del sulfato en tres bandas de absorción debido a la división asimétrica triplemente degenerada de la vibración v_3 del enlace S – O de los sulfatos, localizadas en alrededor de 1063 cm^{-1}, 1018 cm^{-1}, 1118 cm^{-1} y 1245 cm^{-1}, estas tres bandas indican la coordinación de hierro de la pirita de manera monodentada, figura IV.16 [40].

Como se muestra en la figura IV.17 el espectro de infrarrojo del ion sulfato libre en la superficie formado a partir de los enlaces covalentes fracturados S – S, con los modos de vibración v_1 desde 950 cm^{-1} hasta 986 cm^{-1} y el modo de vibración v_3 con una banda de absorción en alrededor de 1130 cm^{-1}, la división de estas bandas en tres o cuatro señales indica la coordinación del sulfato con los metales en este caso con el hierro formando compuestos de enlace Fe – SO_4^{2-} mono o bidentados [40].

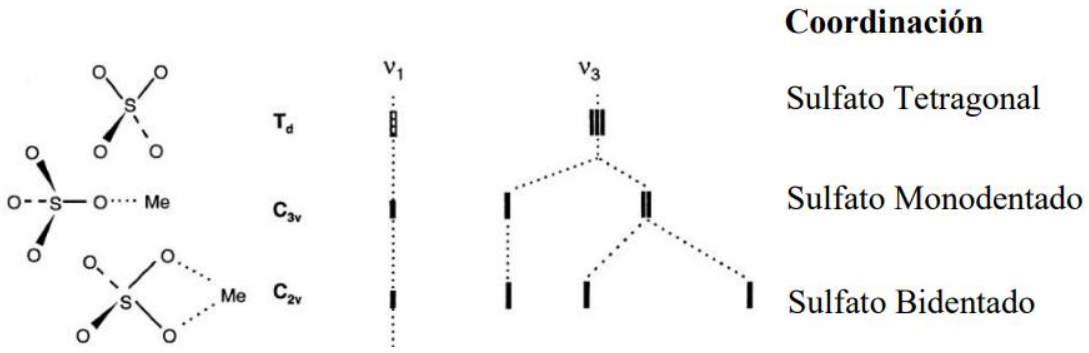


Figura IV.17. Coordinación monodentada del sulfato con el hierro [40].

Los enlaces del Ca – O tanto del aluminato tricálcico, de la cal y del carbonato de calcio se presentan en 722 cm^{-1}, 1402 cm^{-1} – 1418 cm^{-1}. En alrededor de 1735 cm^{-1} y solo para el espectro de IR de pirita – CPO con 360 mg/L se presenta la banda correspondiente a los enlaces C = O. La banda característica del modo de vibración de flexión del agua detectado por el ion hidroxilo se encuentra entre 1557 cm^{-1} – 1622 cm^{-1} [40].

IV.4 Efecto del Na_2CO_3 en la flotación de pirita; pH alcalino.

Se evaluó el efecto del carbonato de sodio en la flotación – depresión de pirita en un pH alcalino. El Na_2CO_3 es muy soluble en agua 30.7g por cada 100 ml de agua, se usa para regular el pH de diferentes soluciones como las del tratamiento de aguas o incluso para flotación, mucho del carbonato de sodio se emplea en la industria del vidrio, como fundente para bajar el punto de fusión del silicio.

La figura IV.18 muestra las curvas de flotación de pirita en ausencia de colector y en presencia de concentraciones de carbonato de sodio Na_2CO_3 de 180, 360, 720 y 1000 mg/L El pH de pulpa se acondicionó en un valor alcalino de alrededor de 9.0.

Se observa que el Na_2CO_3 influye en la presión de pirita progresivamente con el aumento de la presencia de este reactivo hasta la concentración de 720 la depresión es significativa, sin embargo 1000 mg/L ya no contribuye a la mayor depresión de pirita, su superficie se activa y por lo tanto la flotación de pirita incrementa nuevamente alcanzando valores del 68% w/w figura IV.18.

La mayor depresión de pirita se tiene cuando en la pulpa de flotación se tienen 360 y 720 mg/L de Na_2CO_3 en 30 segundos de iniciada la flotación la presencia de pirita en la espuma y que sale de la celda Denver y se concentra respecto al medio es de solamente alrededor del 14 % w/w, mientras que a 10 minutos su máxima flotación es de aproximadamente el 55% w/w.

El Na_2CO_3 no afecta totalmente a los enlaces que le dan la hidrofobicidad natural a la pirita. Los resultados mostrados en la figura IV.18 indican la modificación superficial de la pirita de manera parcial debido a la formación de especies hidrofílicas que disminuyen los sitios activos para favorecer la flotación en ausencia de colector, es de esperar que el colector tipo xantato podría incrementar el % w/w de flotación de pirita.

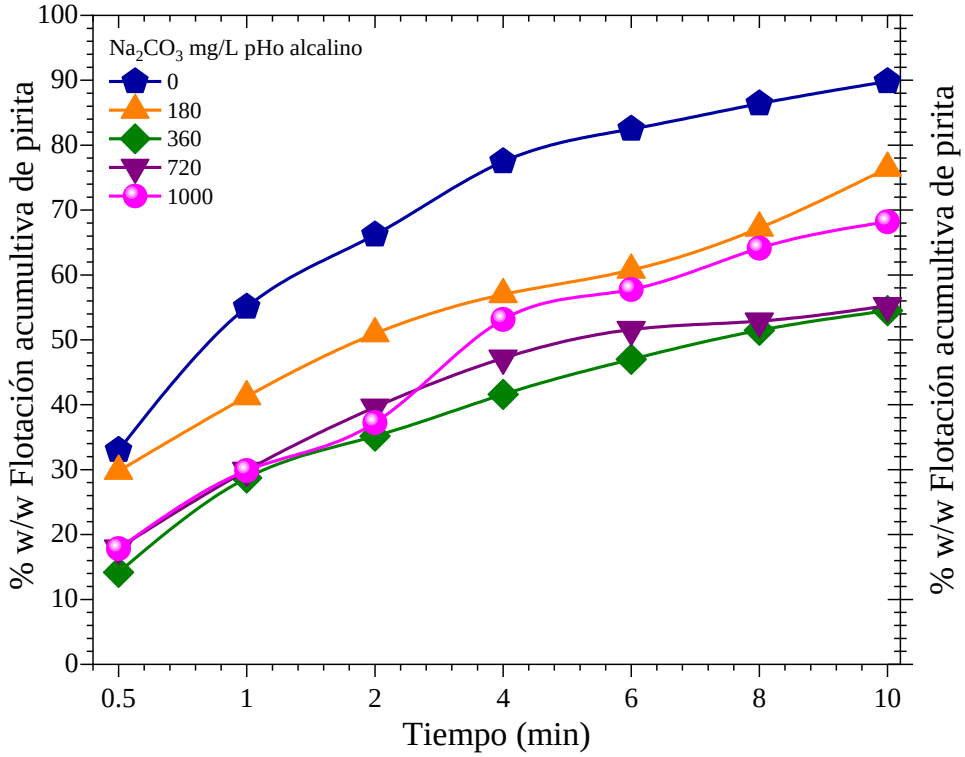


Figura IV.18 Curvas de flotación sin colector de pirita en presencia de Na_2CO_3 en una concentración de 0, 180, 320, 720 y 1000 mg/L a un pH alcalino (9.0).

Se decidió probar el carbonato de sodio en la depresión debido a los resultados anteriormente mostrados donde la formación de especies de carbonato de hierro y solamente carbonato participan en la depresión de pirita. La concentración óptima para lograr la máxima depresión de pirita a pH alcalino y en presencia de carbonato de sodio resultó ser 360 mg/L.

Para todas estas pruebas la adición de Na_2CO_3 se efectuó a un pH alcalino de 9. La figura IV.19 muestra el seguimiento del pH en las pruebas realizadas con Na_2CO_3 a pH alcalino. La adición de Na_2CO_3 alcaliniza a la pulpa alcanzando un pH de 10.7, las pruebas se planearon realizarlas a alrededor de un pH entre 9.0 y 9.5 por lo cual se adiciono solución de H_2SO_4 0.1M. Al finalizar la prueba el pH de la pulpa tiende ligeramente a disminuir hacia el pH 9.0.

Las pruebas de flotación de pirita sin colector en presencia de Na_2CO_3 a pH alcalino se realizaron a un potencial de pulpa *Eh* (mV) referido al electrodo estándar de hidrógeno de

entre +100 y +130 mV es decir un potencial ligeramente oxidante, en este las especies tanto sólidas como acuosas tienden a perder electrones.

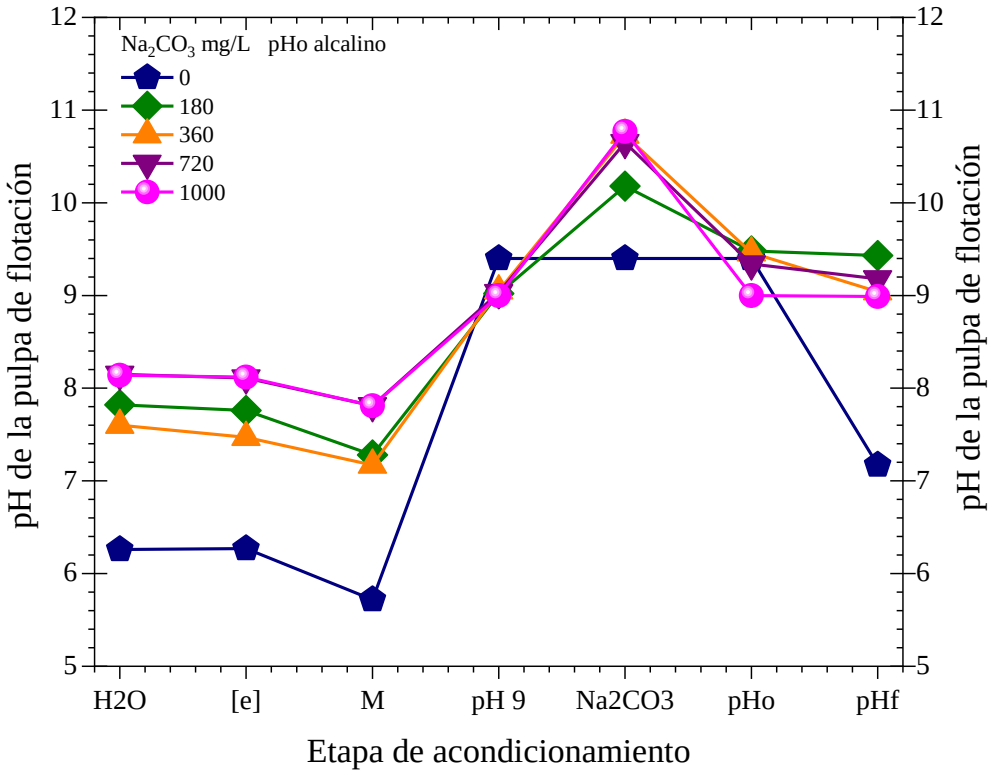


Figura IV.19 Seguimiento del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación en presencia de Na2CO3 a un pH alcalino.

Cabe mencionar que no obstante el valor positivo del *Eh* (potencial oxidante) no quiere decir que no se da la reducción de especies acuosas sólidas por la aceptación de electrones es decir tanto los procesos de oxidación como los de reducción se efectúan durante la flotación, sin embargo, las reacciones de oxidación se ven favorecidas como se aprecia en 17 y 18.

$$Na_2CO_3 + H_2O \Rightarrow Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O \qquad 17$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \Rightarrow 2Na^+ + HCO_3^{2-} + OH \qquad 18$$

La pirita concentrada en presencia de Na_2CO_3 a pH alcalino entre 9.0 y 9.5 y en ausencia de colector es decir sólo con espumante 60 mg/L de MIBC. Se analizó por FTIR, la figura IV.20 muestra los espectros de IR para las diferentes concentraciones de Na_2CO_3 de 180 a 1000 mg/L.

Se aprecia de manera relevante que las bandas de absorción de los enlaces C = O en 1751 cm^{-1} del ácido carboxílico y de la vibración de asimétrica del carboxilato COO^- en 1572 cm^{-1} son diluidas por la presencia del ion carbonato. Esto genera la formación del enlace C-C en alrededor de 1334 cm^{-1} esta banda de absorción se presenta en las partículas de pirita flotadas en presencia de 300, 720 y 1000 mg/L de Na_2CO_3

La banda de absorción en 1384 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de los enlaces C – O. En alrededor de 1448 cm^{-1} indica la formación de carbonatos como productos de oxidación de la pirita, uno de ellos en la presencia de siderita $FeCO_3$ con la banda de absorción en 873 cm^{-1}. El carbonato de sodio en medio alcalino durante la flotación produce múltiples oxi-hidróxidos de hierro en la superficie de la pirita tales como lepidocrocita γ-FeOOH banda en alrededor de 477 cm^{-1}, la akaganeita β-FeOOH en 622 cm^{-1}, de la goethita con los enlaces Fe-O en 783 cm^{-1} y 841 cm^{-1} de fórmula Fe_2O_3* H_2O.

La pirita obtenida en el concentrado en presencia de Na_2CO_3 a pH alcalino, presenta generalmente en la zona espectral de IR de los sulfatos una sola e intensa banda en alrededor de 1136 cm^{-1} indicando el sulfato libre en la superficie. Además de estas especies la pirita presenta intensos picos de absorbancia en alrededor de 1637 cm^{-1} el cual se asigna al modo de vibración de flexión del agua absorbida a la pirita representada por el grupo Fe-OH. En este caso la superficie de la pirita, respecto a los efectos anteriormente analizados (modificación del pH y la adición del CPO) presenta la absorción del ion hidroxilo OH^- el cual contribuye a la depresión de pirita mediante la formación de oxi-hidróxidos hidrofílicos previamente mencionados.

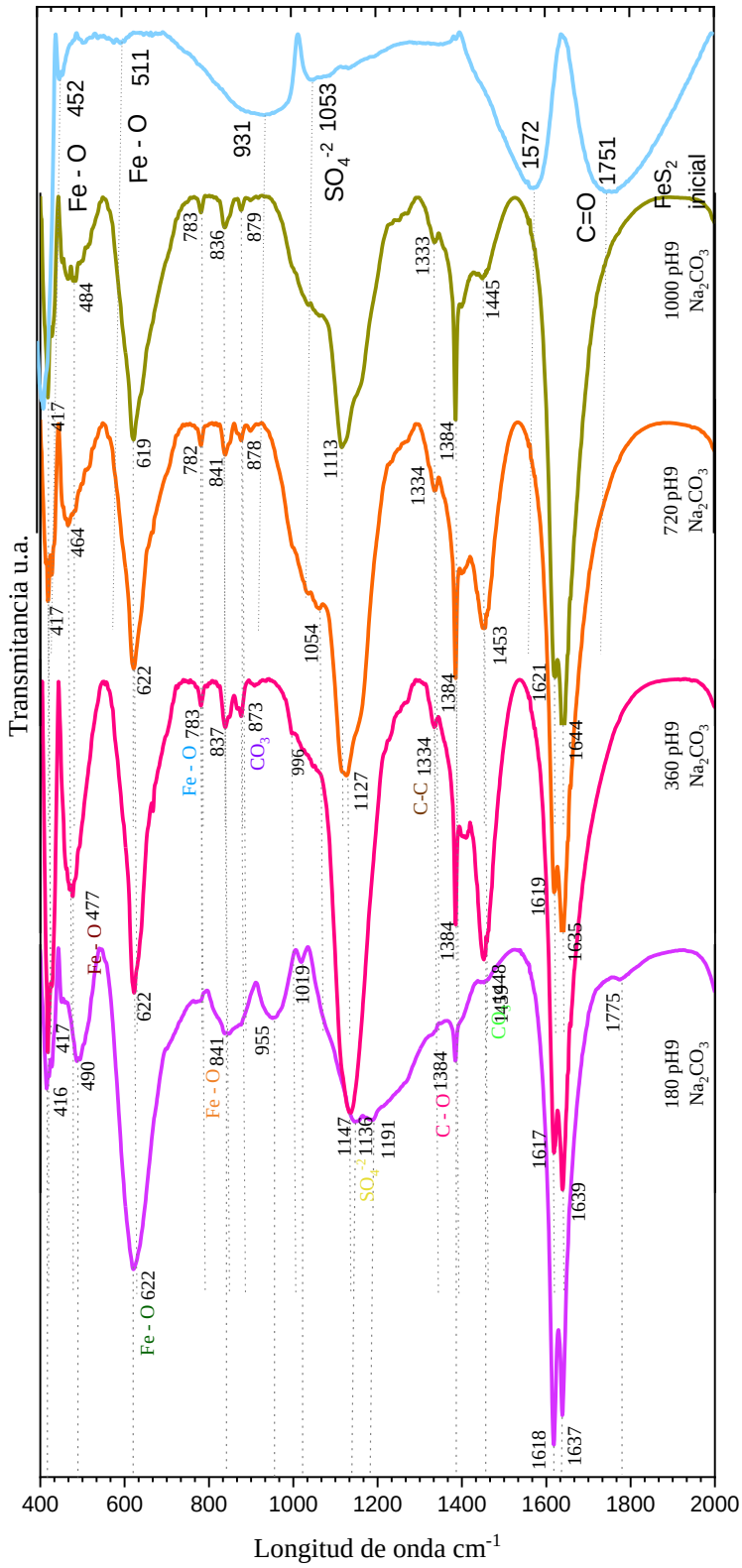


Figura 4.20 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos en presencia de cemento portland ordinario CPO 360, 720 y 1000 mg/L.

IV.5 Depresión de pirita con Na_2CO_3 a pH ácido (6.0)

La presencia del ion carbonato proveniente del carbonato de sodio puede influir en la modificación superficial de pirita de un estado con mayor carácter hidrofóbico a otro hidrofílico, mediante la formación de especies que favorezcan esta última característica fases que deprimen a la pirita tal como el carbonato de hierro de la siderita $FeCO_3$ o algún óxido hidróxido de hierro como la lepidocrocita γ-FeOOH, akaganeita β-FeOOH y goethita Fe_2O_3* H_2O.

La figura IV.21 muestra las curvas cinéticas de la flotación de pirita en ausencia de colector y conteniendo diversas concentraciones de Na_2CO_3 a pH ácido 180, 360, 720 y 1000 mg/L. Se observa que el porcentaje acumulativo de flotación de pirita incrementa con el tiempo y la disminución de la presencia del mineral en él concentrado decrece con la concentración de Na_2CO_3, así con 1000 mg/L de Na_2CO_3 el máximo % w/w acumulativo de flotación acumulativa de FeS_2 es de 59.8%, en comparación con el proceso sin el carbonato de sodio es 30% menor, es decir la pirita se deprime solo con este porcentaje después de 10 minutos de flotación.

Respecto a sistemas de flotación conteniendo un pH alcalino este deprime en mayor proporción que el proceso a pH ácido. Esto indica que el carbonato en medio ácido no es un buen depresor de pirita. La flotación de un mineral depende de su hidrofobicidad natural y ya sea el caso de la aplicación de un colector tipo xantato es de esperar que si la flotación de pirita decrece poco la naturaleza hidrofóbica no se elimina con la adición del carbonato de sodio a un pH ácido de alrededor de 6.0.

La adición de Na_2CO_3 a la pulpa incrementa el pH tal como se observa en la figura IV.22 la cual muestra el monitoreo del pH durante la etapa de acondicionamiento. Antes de agregar el Na_2CO_3 a la culpa (mineral + agua) se regula el pH alrededor de 6.0 usando H_2SO_4. Después de la adición del carbonato de sodio, el pH se incrementa hasta valores de 10.7 para evaluar la condición del pH ácido de la pulpa en presencia de carbonato el pH se disminuyó a valores entre 6.0 y 6.7 y a continuación se inició la prueba de flotación.

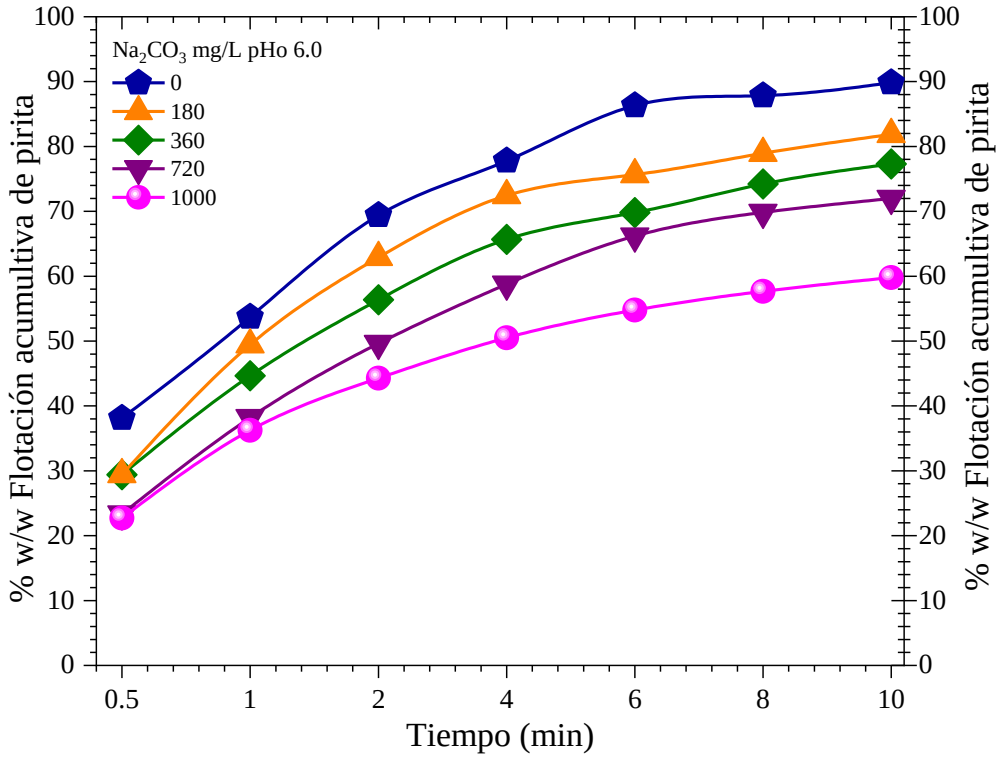


Figura IV.21 Flotación sin colector de pirita en presencia de Na2CO3 a un pH ácido.

Al concluir la prueba de flotación sin colector en presencia de Na_2CO_3 a pH ácido, se registró nuevamente el pH y se encontró que este incrementó, esta es debido a un incremento de la concentración del ion hidroxilo resultado de las reacciones superficiales de la pirita y el medio continuo en la pulpa.

Durante todas las pruebas de flotación se monitorean continuamente la conductividad eléctrica k(µs/cm) para este caso la adición del Na_2CO_3, k (µs/cm) incrementa debido a la disolución e incremento de los iones Na^+ y CO_3^{2-} el cual tiende a formar ion bicarbonato. En tanto para regular el pH a valores de entre 6.0- 6.7 se adiciona ácido sulfúrico 0.1 M, se esperaría que la conductividad aumentará, sin embargo, esta disminuye y esto se atribuye a la formación de una molécula acuosa neutra de ácido carbónico, es decir una molécula sin carga y esto causa la disminución de k (µs/cm). Hacia el final de la prueba *k* decrece similarmente debido al consumo de los iones con carga tal como se muestra en la figura IV.23.

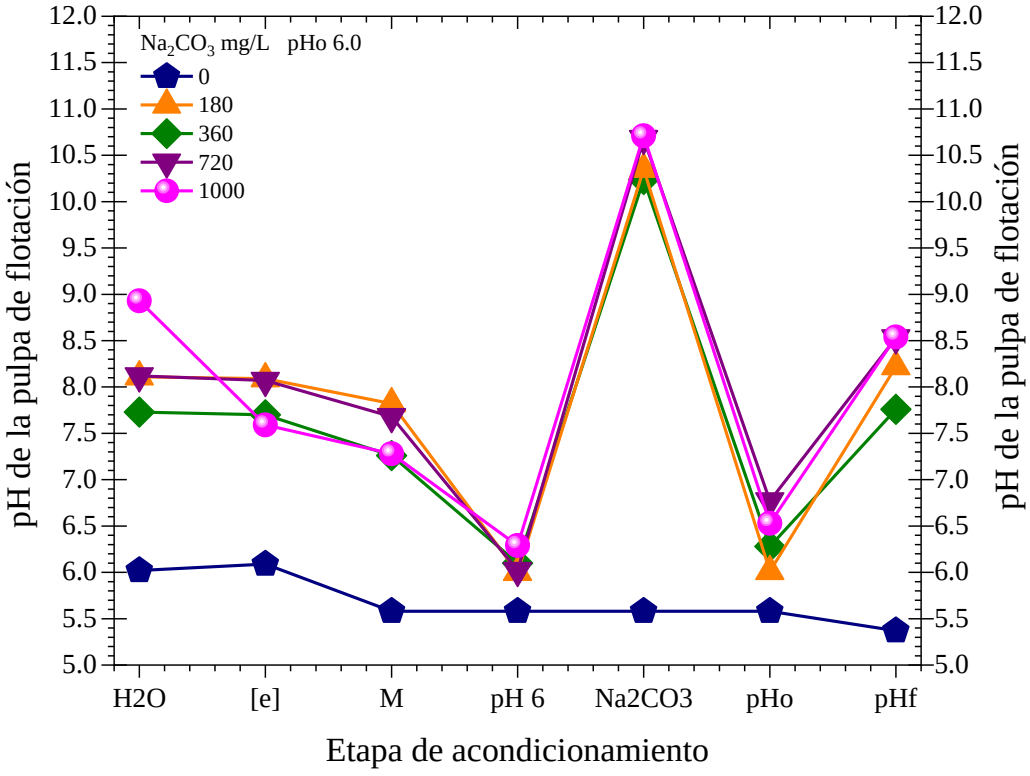


Figura IV.22 Monitoreo del pH durante el acondicionamiento al inicio y al final de la flotación sin colector de pirita en presencia de Na2CO3 a un pH ácido.

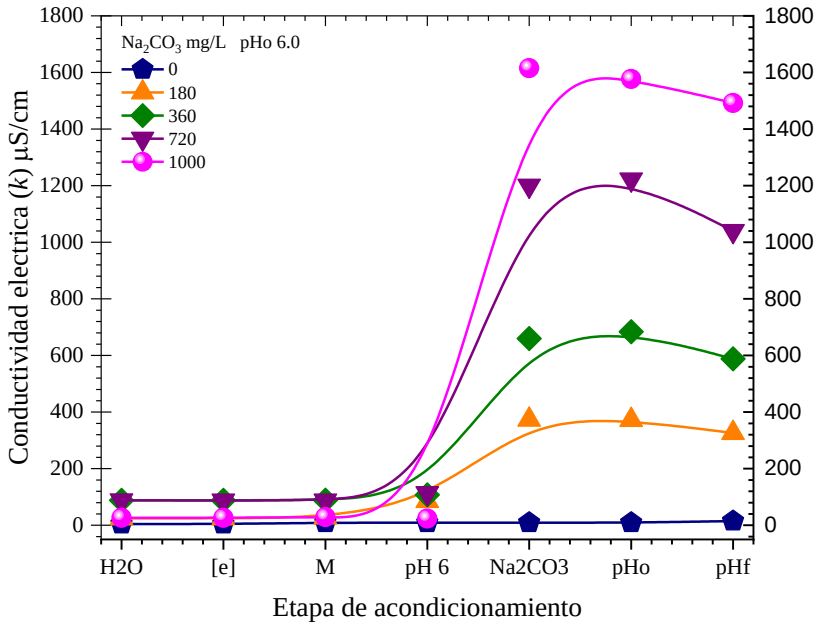


Figura IV.23 Comportamiento de la conductividad eléctrica K (µS/cm) en el acondicionamiento, inicio y final de la flotación de pirita con Na_2CO_3 a un pH ácido.

El potencial de la pulpa *Eh* (mV) tiene un papel preponderante en el proceso de flotación, es decir la variación del potencial óxido - reducción (ORP) en la celda de flotación. Cabe mencionar que este valor se mide con el potenciómetro y se refiere al electrodo estándar de hidrógeno mediante la adición al valor medio de +272 mV y así pasar de ORP a potencial de pulpa *Eh* (mV).

Durante la flotación se da la continua participación de reacciones electroquímicas óxido – reducción (redox), lo cual sin duda influye en la naturaleza superficial química y física; de las especies presentes en la pirita ya sea una superficie preferentemente hidrofóbica o hidrofílica según la especiación química y de esta naturaleza superficial depende la activación o depresión de pirita. La figura IV. 24 presenta el comportamiento del potencial de pulpa en el acondicionamiento, inicio y final de la flotación con Na_2CO_3 a un pH ácido. La presencia del Na_2CO_3 en cualquier concentración genera un sistema ligeramente oxidante con más tendencia a ser reductor con valores de alrededor de +28 mV y + 58mV.

Es de esperarse que la adición de H_2SO_4 0.1M para regular el pH al valor de flotación para este caso fue de entre 6.0 y 6.7 causa que el potencial alcance valores muy oxidantes de alrededor de + 288 mV. Las reacciones que se efectúan durante la flotación disminuyen el carácter oxidante de la pulpa.

El estado superficial de la pirita presente en el concentrado y en presencia de diversas proporciones de Na_2CO_3 a pH ácido se caracterizó por FTIR, la figura IV.25 muestra los espectros de IR de la pirita flotada en los primeros 30 segundos.

La pirita obtenida en el concentrado después de 30 segundos de flotación contiene un 29 % w/w y el acumulativo al final del tiempo es 81 % w/w, ligeramente se deprime, esto es debido al estado superficial de pirita conformado por los enlaces S – S en 418 cm^{-1} responsable de la hidrofobicidad del mineral, el espectro contiene pocas bandas de absorción.

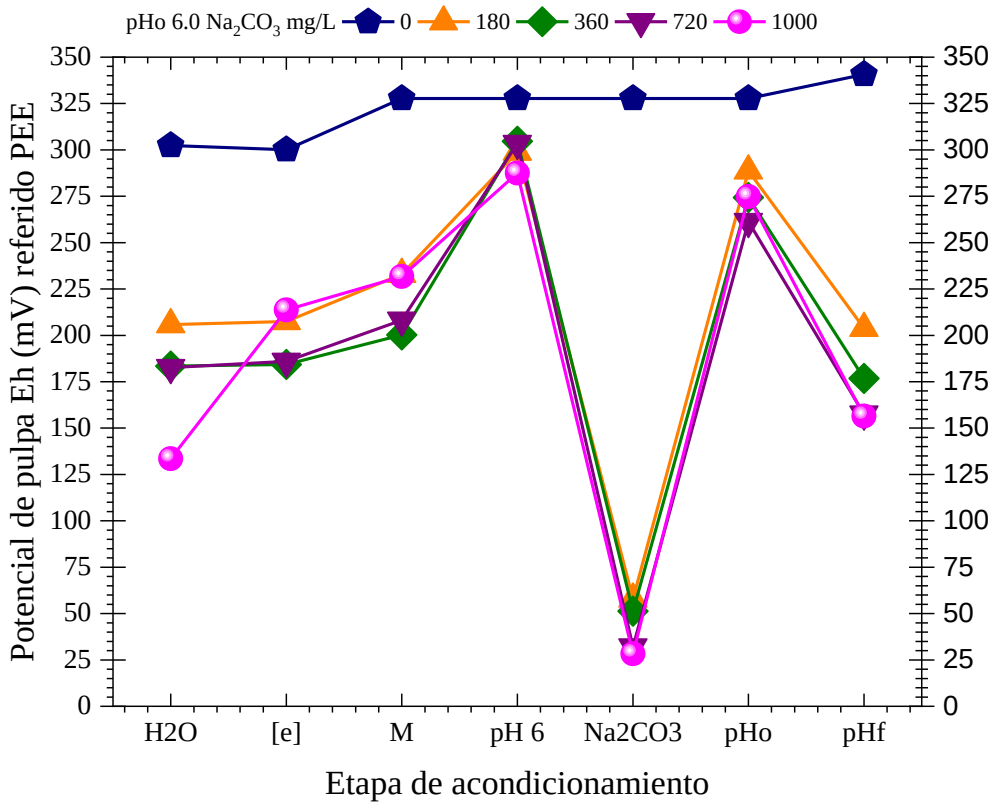


Figura IV.24 Monitoreo del potencial de pulpa Eh (mV) en el acondicionamiento, inicio y final de la flotación de pirita con Na2CO3 a un pH ácido.

Además, se tiene una ancha y fuerte banda de absorción en 503 cm^{-1} del enlace Fe – O atribuido al oxihidróxido de hierro de la lepidocrocita γ – FeOOH, este espectro no contiene otra banda de absorción de los hidróxidos de hierro.

Igualmente se presenta una intensa banda en 1130 cm^{-1} indicando que el sulfato se encuentra libre en la superficie, es decir, el sulfato no se coordina formando compuestos tipo mono o bidentados con el hierro en la superficie, el carbonato de sodio en medio ácido no promueve la escisión de la banda principal del sulfato en tres o cuatro bandas de absorción.

La superficie de pirita presenta la absorción de carbonato, una sola banda indica el ion libre en la superficie esta es muy tenue indicando su disolución por efecto del pH, además afecta también a las bandas C = O del ácido carboxílico y COO^- del carboxilo presentes en la pirita

fresca y los cuales no aparecen en este espectro analizado. La absorción de agua atribuida por la banda en 1628 cm^{-1} se presenta de manera tenue.

En cambio, el espectro de la pirita flotada en presencia de 1000 mg/L de Na_2CO_3 y un pH de pulpa de 6.0, muestra más bandas de absorción de los oxi-hidróxidos resultando una mayor depresión de pirita siendo en 30 segundos un 22 % w/w y al final el 59% w/w es decir se deprime 30 % respecto a la prueba sin Na_2CO_3 a pH ácido.

Así también, se presenta una banda en 420 cm^{-1} del enlace S – S principal responsable de la hidrofobicidad de la pirita, en 463 cm^{-1}, 620 cm^{-1}, 638 cm^{-1} y 877 cm^{-1} se tienen fuertes bandas de absorción excepto la última correspondiente a los enlaces Fe – O de la lepidocrocita, akaganeita, goethita y siderita respectivamente.

Un tenue pico en 998 cm^{-1} y la fuerte banda de absorción en 1130 cm^{-1} indican el sulfato libre en la superficie, esta especie también es hidrofílica y contribuye a deprimir la superficie de la pirita. La formación de carbonato en la superficie se representa por la banda en 1446 cm^{-1} una sola banda indica que no forma compuestos con el hierro de la pirita, en 1637 cm^{-1} se presenta el modo de vibración de tensión del ion OH^-

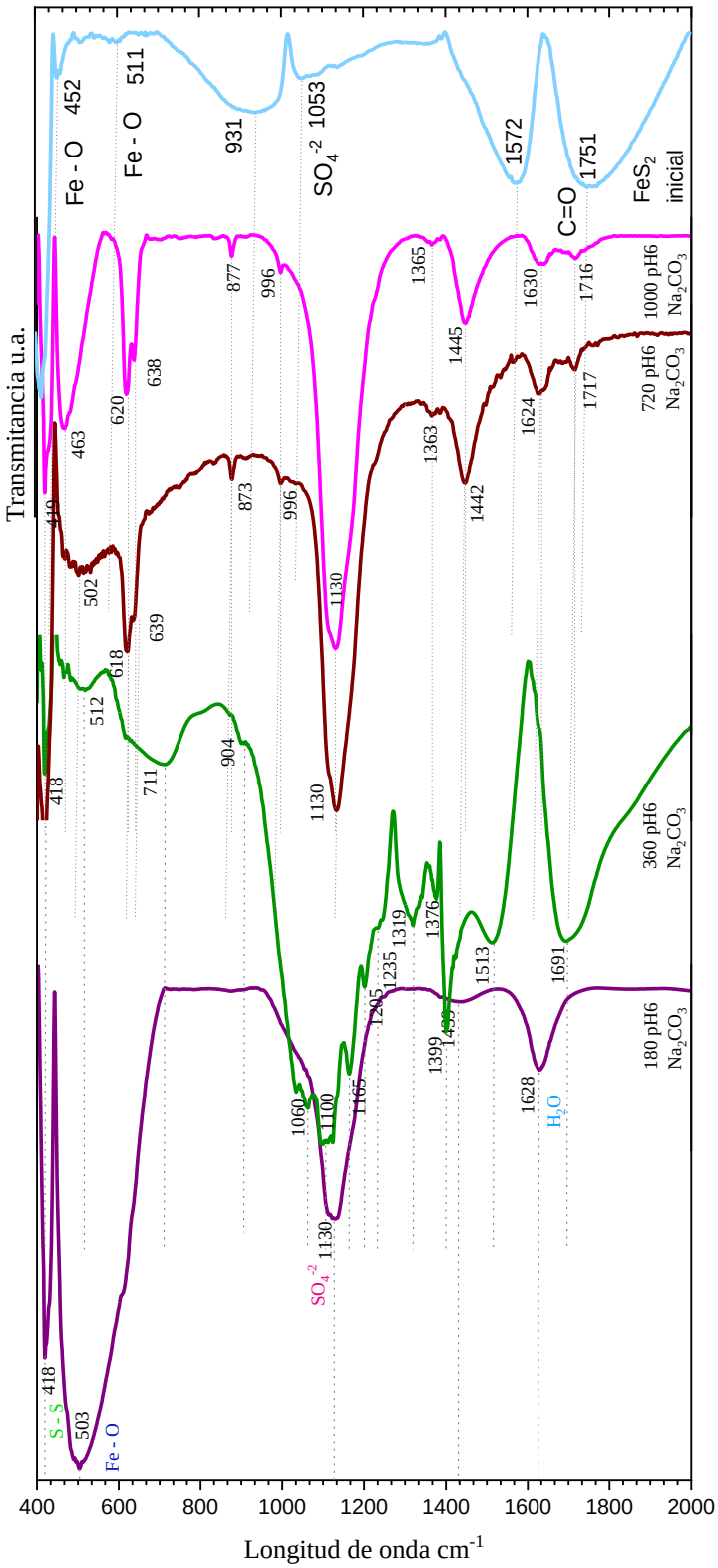


Figura 4.25 Espectros de infrarrojo de las partículas de pirita flotadas en los primeros 30 segundos en presencia de carbonato de sodio Na_2CO_3 180, 360, 720, 1000 mg/L a pH 6.0

IV.6 Depresión de pirita con ion ferroso Fe^{2+}

Industrialmente es una práctica es común moler el mineral para obtener partículas 80 % menores a 74 micras, esta molienda se efectúa en molinos de acero con medios de molienda de hierro al manganeso en un medio acuoso, el contacto de los sulfuros metálicos con el hierro elemental genera reacciones galvánicas debido a la diferencia de potencial de reposo entre los sulfuros (FeS_2, $CuFeS_2$, FeS, Fe_4PbSbS PbS entre otros) y el hierro.

Estas reacciones generan tanto la oxidación de los elementos del sulfuro como del metal, en lo que respecta al hierro este tiene dos principales estados de oxidación el ferroso Fe^{2+} donde las condiciones químicas de la molienda continúan oxidándose, quedando como ión férrico Fe^{3+}, ambos estados tienen un pH de estabilidad termodinámica en la región ácida y pueden precipitar como sólidos de hidróxido de hierro dependiendo del pH y del potencial de la pulpa.

El ion ferroso es el primer producto de la oxidación del hierro y da origen a la formación de diversos hidróxidos hidrofílicos de hierro, estos se absorben a la superficie del mineral, la oxidación y absorción en la superficie del mineral se da tanto durante la molienda como en la flotación y su presencia influyen significativamente en el éxito de esta etapa. En esta sección de resultados se discute el efecto del ion ferroso en la eficiencia de la separación sin colector de pirita.

Previamente se ha mostrado que; tanto el pH alcalino de la pulpa de flotación, como el CPO, el Na_2CO_3 en condiciones alcalinas y ácidas pueden deprimir a la pirita en un cierto grado y depende tanto del pH como de la concentración de estas especies químicas.

En esta sección se analizará el efecto de la concentración de ion ferroso [Fe^{2+}] en la activación y/o depresión de pirita a partir de una sal de sulfato ferroso, empleado concentraciones de 100, 160, 240, y 300 mg/L de Fe^{2+}, en un pH ácido 6.0. La figura IV.26 muestra el comportamiento de la flotación – depresión de pirita mediante las curvas cinéticas del % w/w de flotación acumulativa de pirita en función del tiempo.

A mayor concentración de Fe^{2+} la depresión de pirita aumenta, la cantidad de 300 mg/L consigue la mayor depresión de pirita en un acumulativo después de 10 minutos de flotación solo flota el 25% w/w de pirita. Se observa además que en los primeros segundos de flotación (30 segundos) el % w/w es de 5.8 muy cercana a la obtenida cuando se emplean 720 mg/L de CPO 2.8% w/w en 30 segundos y 20 % w/w acumulativa en 10 minutos mostrado en la figura IV.11 y IV.12.

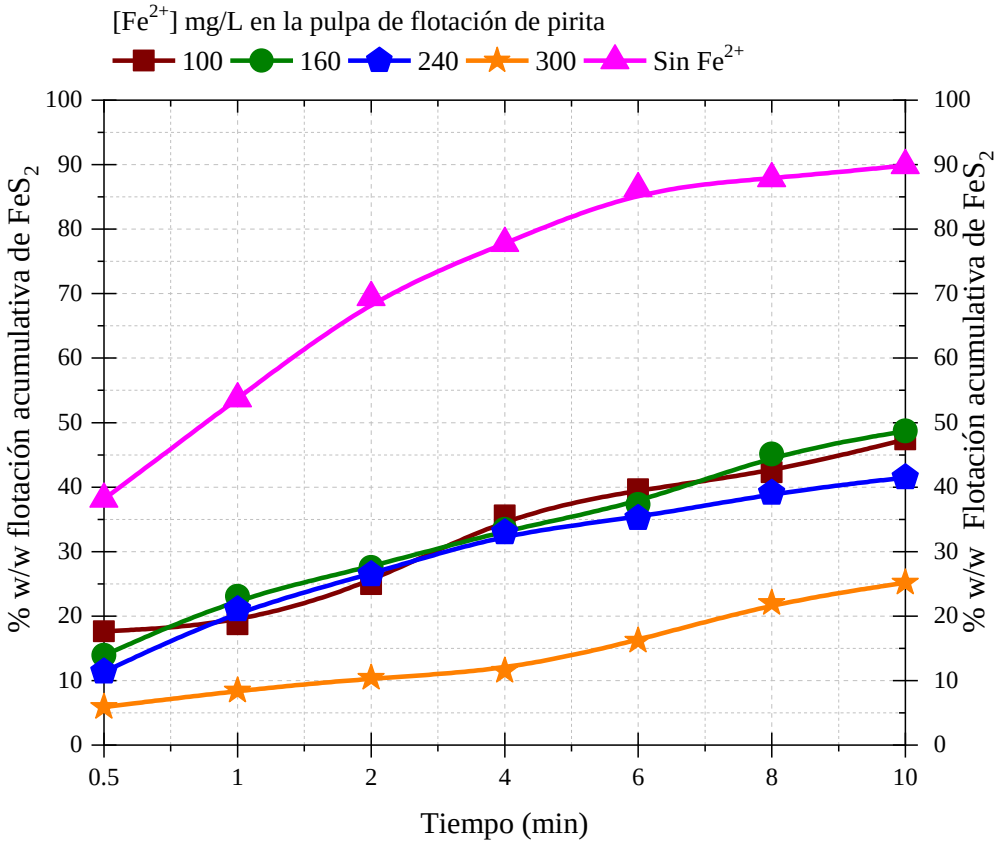


Figura IV.26 Comportamiento de la flotación sin colector de pirita en presencia de Fe^{2+}.

El ion ferroso es una especie que deprime satisfactoriamente a la pirita por ejemplo la presencia de solamente 100, 160 y 240 mg/L de Fe^{2+} deprimen al mineral y flota solamente un 50 % w/w. El ion ferroso es termodinámicamente estable en condiciones de pH ácido y potencial de pulpa oxidante, la figura IV.27 muestra la zona de estabilidad de esta especie se señalan las condiciones de flotación pH 6.0 y +300mV. El diagrama se obtuvo con el software HSC Chemistry 5.0.

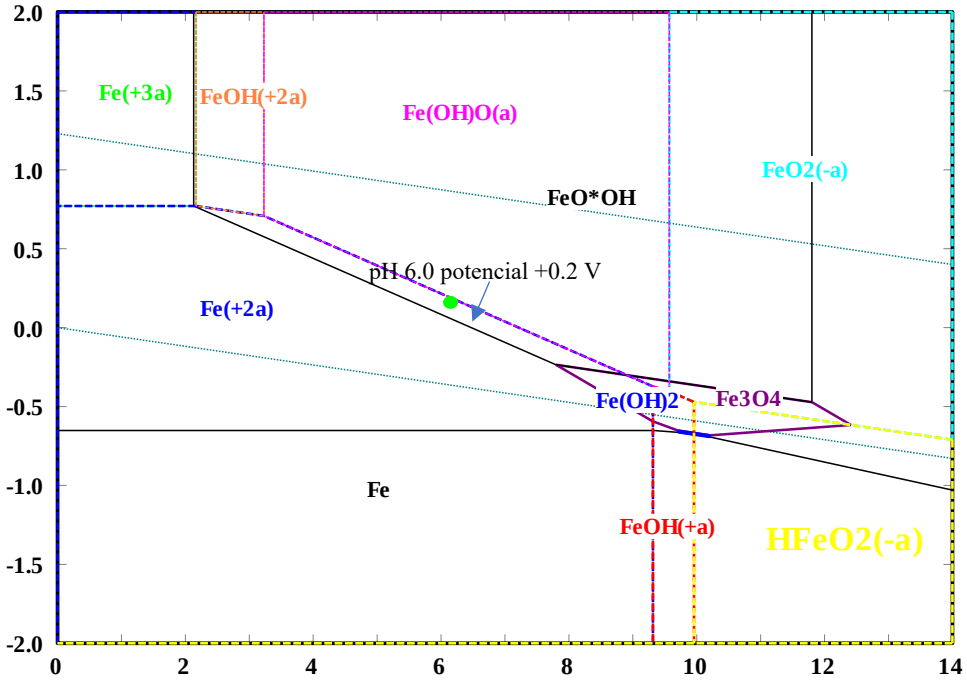


Figura IV.27 Diagrama Eh – pH del sistema Hierro – Agua 25 °C 1 X 10^{-6} M Fe

En esta figura se aprecia que el cambio de pH y del Eh durante la flotación origina diversas fases tanto sólidas FeO*OH de los hidróxidos de hierro de la lepidocrocita, akaganeita, goetita, así como acuosas $Fe(OH)O_{(a)}$, la reducción de la hidrofobicidad del mineral se atribuye a la absorción superficial del hierro Fe^{2+} a los enlaces rotos de azufre en la última capa atómica de la pirita y la subsecuente formación de especies hidrofílicas, el estado superficial se caracterizó vía FTIR.

Como se ha mostrado el comportamiento del pH durante la flotación es importante de esta manera la figura IV.28 muestra el monitoreo durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación, en el inicio y en la finalización del proceso. Cabe aclarar que el hierro ferroso de la sal de sulfato se agregó a un pH ácido y este hace la pulpa más ácida dando un pH de alrededor de 4.6, para iniciar la prueba se regula el pH con NaOH 0.1M a un valor de 6.0. De la figura IV.28 se observa que el pH tiende a disminuir al final de la prueba, producto de la oxidación de la pirita y la formación de ion hidrógeno como indica la reacción 19

$$FeS_2 + 8OH^- = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 8H^+ + 14e^- \quad (19)$$

El ion sulfato es un ion anión oxidante que influye tanto en la electroquímica de la pulpa como en el estado superficial de pirita, generando un potencial fuertemente oxidante de +375 mV cuando la concentración de ion ferroso es de 300 mg/l tal como se muestra en la figura IV.29. la cual muestra el comportamiento del Eh durante toda la prueba de flotación.

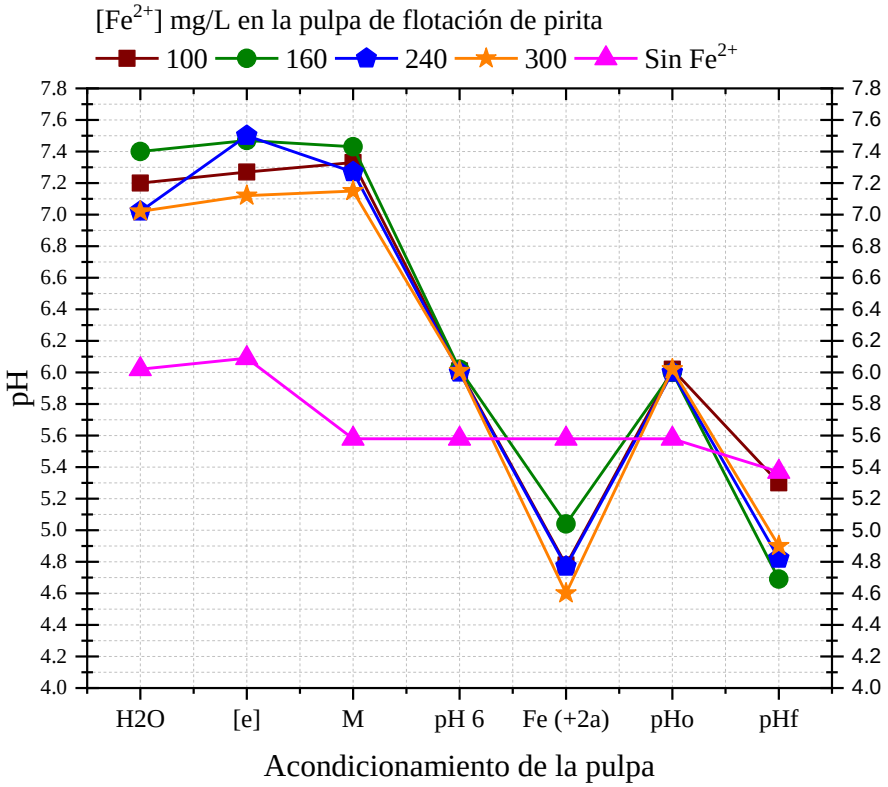


Figura IV.28 Variación del pH durante el acondicionamiento de la pulpa de la flotación sin colector de pirita en presencia de Fe2+.

De la figura IV.28 se tiene que al concluir la prueba el pH decrece incluso a valores de 4.6 por lo que el ion ferroso causa el incremento de la concentración de ion hidrógeno H^+ y por tal la disminución del pH. La generación del ion hidrógeno además se puede atribuir a la oxidación de la pirita y a la reducción del ion ferroso formando de hidróxido de hierro en condiciones oxidantes con potenciales positivos, según las reacciones (20) y (21)

$$Fe^{2+} + 2H_2O = FeO^*OH + 3H^+ + e^- \quad (20)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O = FeO*OH + 3H^+ \quad (21)$$

El potencial reductor del ion ferroso da origen a la formación de precipitados de hierro del tipo magnetita reacción (22), estas reacciones generan ion hidrógeno y son el origen de la disminución del pH.

$$3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^- \quad (22)$$

En los sistemas de flotación se llevan a cabo reacciones de oxidación - reducción es decir mientras el hierro ferroso se reduce, las moléculas de agua se oxidan, el balance del potencial de pulpa en este sistema de flotación conteniendo ion ferroso es oxidante la figura IV.29 muestra el comportamiento del *Eh* durante la etapa de acondicionamiento al inicio y final del experimento. Estos valores de *Eh* en el sistema de flotación de pirita indica que las especies involucradas tienden mayormente a perder electrones, es decir, es un sistema con un *Eh* positivo u oxidante, la adición de la sal de $FeSO_4*7H_2O$ a la pulpa, genera los potenciales oxidantes de alrededor de + 375 mV y estos valores son los más altos detectados respecto a las pruebas anteriormente descritas y esto causan la modificación superficial, lo cual contribuye a la depresión de la pirita.

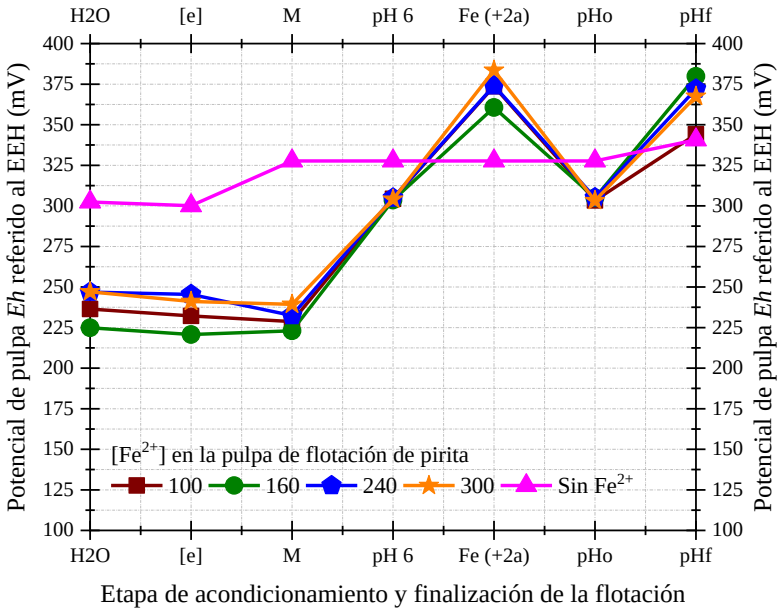


Figura IV.29 Comportamiento del Eh durante el acondicionamiento de la pulpa de flotación sin colector de pirita en presencia de Fe^{2+}.

La figura IV.30 presenta los espectros de IR de la pirita obtenida en el concentrado en los primeros 30 segundos y en presencia de 100, 160, 240 y 300 mg/L. Se observa que las condiciones químicas de la sal y el medio ácido disuelven las bandas de vibración del ácido carboxílico presentes en 1571 cm^{-1} y 1758 cm^{-1} [39].

En alrededor de 507 cm^{-1} se presenta una señal asociada a los enlaces Fe – O de la akaganeita β – FeOOH, y esta banda es más intensa en las partículas flotadas cuando se emplean 100 y 160 mg/L de Fe^{2+}, con mayores concentraciones estos enlaces se disuelven y no se detectan en la superficie del mineral de pirita, formándose una nueva fase en 665 cm^{-1} atribuida a los enlaces Fe – O de un oxi hidroxi sulfato de hierro de la especie schwertmanita $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$ en la superficie de pirita flotada en presencia de 300 mg/L de ion ferroso. Concentraciones de Fe^{2+} de 240 mg/L y 300 mg/L tienden a formar una banda alrededor de 471 cm^{-1} y 483 cm^{-1} asignadas a los enlaces Fe – O de la akaganeita γ - FeOOH esta especie le da un carácter más hidrofílico a la pirita y la deprime sustancialmente obteniendo solamente el 10 y 5 % w/w de flotación de pirita en los primeros 30 segundos de flotación [39].

Las bandas en 607 cm^{-1} y 608 cm^{-1} igualmente se asignan a la presencia de akaganeita, por lo que el ion ferroso promueve la formación de múltiples bandas de absorción de especies hidrofílicas de oxi hidróxidos de hierro. En la zona espectral correspondiente a los sulfatos los espectros de IR de la pirita flotada en presencia de ion ferroso muestran generalmente una intensa banda de absorción centrada en alrededor de 1093 cm^{-1} indicando la presencia de sulfato (SO_4^{-2}) libre en la superficie. Se puede observar en algunos espectros débiles hombros de absorción indicando el inicio de la escisión de la banda principal en tres o cuatro bandas de absorción indicando la formación de compuestos con el hierro de manera mono o bidentado con tres y cuatro bandas de absorción respectivamente [40].

Tanto la akaganeita como el ion sulfato en la superficie de pirita le dan un carácter hidrofílico al mineral contribuyendo a deprimir la pirita. Además, se presenta una banda de absorción en 1384 cm^{-1} asignada al enlace S = O especie que incrementa el carácter hidrofílico, en

1640 cm^{-1} se detecta la presencia de los enlaces O – H del ion hidroxilo especie que deprime la superficie [39].

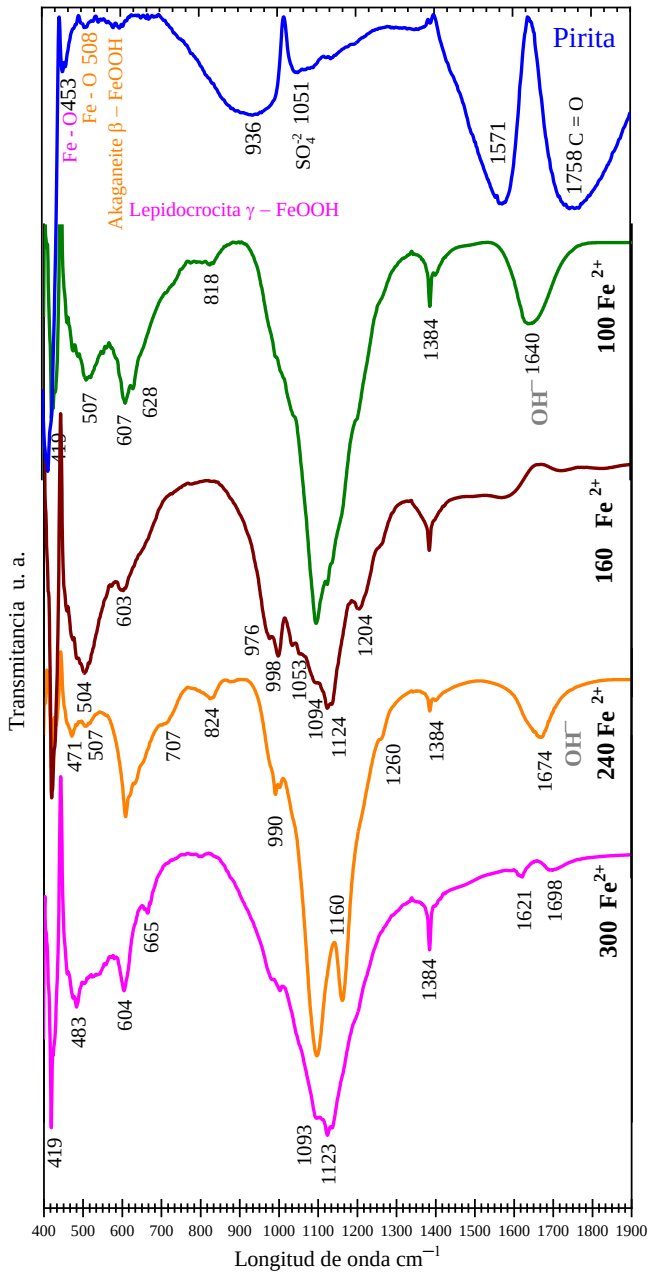


Figura IV.30 Espectros de IR de la pirita obtenida en los primeros 30 segundos de flotación en presencia de diferentes concentraciones de ion ferroso $Fe2^+$.

Conclusiones

La flotación de pirita sin emplear colector y solamente espumante [60 mg/L) en condiciones ácidas (pH 2 a 6) y ligeramente alcalinas (pH 8 y 9) muestran un % w/w de flotación de 90 %, valores de pH más alcalinos (10, 11 y 12) deprimen sustancialmente la flotación de pirita obteniendo para el pH más alcalino un 40 % w/w de flotación de pirita. Esta depresión se atribuye principalmente a la disolución de la banda de vibración del ácido carboxílico y a la formación de una intensa banda del enlace Fe - CO_3^{-1} indicando la formación de carbonato de hierro. El potencial de pulpa influye de manera importante pasando de un ambiente químico de la pulpa oxidante de 528 mV a pH entre 2 y 9, a un potencial reductor de – 50 mV a pH 12.

El CPO deprime la flotación sin colector de pirita en un pH ácido 6.0 y potenciales de pulpa oxidantes 300 mV debido a la adsorción de múltiples fases que le dan el carácter hidrofílico propicio para obtener en el concentrado en los primeros 30 segundos de flotación el 4% w/w y un acumulativo en 10 minutos del 20 % w/w, enlaces covalentes hidrofílicos detectados por FTIR como Si-O, Al-O, Fe-O, SO_4^{2-}, Ca-O, el OH^- y C=O de los silicatos di y tri cálcicos, belita Ca_2SiO_4 y alita Ca_3O_5Si, del aluminato tricálcico $Al_2Ca_3O_6$ celita, goethita Fe_2O_3* H_2O, de los sulfatos coordinados con el hierro ferroso, de la cal, de la adsorción de agua y del carbonato de calcio.

La presencia de 360 y 720 mg/L de Na_2CO_3 a pH alcalino (9.0-9.5) deprimen la superficie de pirita en comparación con la flotación sin carbonato de sodio, así, a 30 segundos de inicio de la prueba se tiene el 14.1% w/w y 17.9% w/w y la máxima flotación en 10 minutos es 54 y 55% w/w respectivamente en tanto sin carbonato es del 89.8% w/w.

La depresión de pirita es por efecto del estado superficial de la pirita obtenida en el concentrado, el análisis vía FTIR indica la presencia de múltiples bandas de absorción de los oxihidróxidos de hierro como la lepidocrocita, akaganeita, goethita, siderita y la presencia de una sola banda de absorción del sulfato, así como la disolución de los enlaces C=O y COO^-

del ácido carboxílico y carboxilato. Esto se efectúa a un potencial de pulpa oxidante de entre + 100 mV y 130 mV.

El Na_2CO_3 disuelto en medio ácido deprime a la superficie de la pirita un 29 % respecto a la flotación sin carbonato de sodio 1000 mg/L, promueven en mayor grado la depresión, debido a la formación de diversas especies hidrofílicas

El ion ferroso proveniente de la sal de sulfato ferroso deprime la flotación de pirita y dependiendo de la concentración se llega a obtener un concentrado conteniendo 25 % w/w, cuando la pulpa contiene 300 mg/L de ion ferroso Fe^{2+}, esta acción depresiva se le atribuye a las fases detectadas vía FTIR como la; lepidocrocita γ - FeOOH, akaganeita β – FeOOH, schwertmanita $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$ y una intensa banda asignada al ion sulfato libre en la superficie del mineral de pirita esto a un pH ligeramente ácido 6.0 y un potencial de pulpa de + 300 mV.

Bibliografía

[1] Suzuki, T., Yano, T. A., Hara, M., & Ebisuzaki, T. (2018). **Cysteine and cystine adsorption on FeS2 (100).** Surface Science, 674, 6-12.

[2] Fuchida, S., Xue, J., Ishida, S., & Tokoro, C. (2022). **Kinetic investigation of initial oxidative dissolution of pyrite in alkaline media (pH 9–12) and influence of Ca and Mg: a fundamental study for pyrite depression in froth flotation.** Journal of Sustainable Metallurgy, 8(2), 732-741.

[3] Kongoli, F., McBow, I., & Yazawa, A. (2011). **Phase relations of ferrous calcium silicate slag and its possible application in the industrial practice.** High Temperature Materials and Processes, 30(4), 491-504.

[4] Wang, X., Liu, J., Zhu, Y., & Han, Y. (2021). **Adsorption and depression mechanism of an eco-friendly depressant PCA onto chalcopyrite and pyrite for the efficiency flotation separation.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 620, 126574.

[5] Guo, B., Peng, Y., & Espinosa-Gomez, R. (2014). **Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation.** Minerals Engineering, 66, 25-32.

[6] Zhang, R., Zhuo, J., Mao, Y., Wan, Q., & Zhao, H. (2022). **Effects of different inorganic oxidizers on removal of xanthate pre-adsorbed on chalcopyrite surface:** An effective approach for flotation depression using KMnO4. Minerals Engineering, 184, 107655.

[7] Bulatovic, S. M. (2007). **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores**. Elsevier.

[8] King, M., Moats, M., & Davenport, W. G. (2013**). Sulfuric acid manufacture: analysis, control and optimization**. Newnes.

[9] Cui, Y., Jiao, F., Qin, W., Li, X., & Wei, Q. (2024). **Galvanic interaction between galena and pyrite with dithiothreitol and its effects on flotation performance**. Applied Surface Science, 160528.

[10] Chopard, A., Plante, B., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., & Marion, P. (2017). **Geochemical investigation of the galvanic effects during oxidation of pyrite and base-metals sulfides.** Chemosphere, 166, 281-291.

[11] O'reilly, W. (2012). **Rock and mineral magnetism**. Springer Science & Business Media.

[12] Craig, J. R., & Vokes, F. M. (1993). **The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview**. Mineralogical Magazine, 57(386), 3-18.

[13] Evangelou, V. P., & Zhang, Y. L. (1995). **A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 25(2), 141-199.

[14] Prakash, R., Majumder, S. K., & Singh, A. (2018). **Flotation technique: Its mechanisms and design parameters.** Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 127, 249-270.

[15] Peleka, E. N., Gallios, G. P., & Matis, K. A. (2018). **A perspective on flotation: A review.** Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 93(3), 615-623.

[16] Ozun, S., Hassas, B. V., & Miller, J. D. (2019). **Collectorless flotation of oxidized pyrite.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 561, 349-356.

[17] Ekmekçi, Z. A. F. İ. R., & Demirel, H. (1997). **Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite**. International journal of mineral processing, 52(1), 31-48.

[18] Tao, D., Wang, Y., & Li, L. (2018). **An electrochemical study of surface oxidation and collectorless flotation of pyrite.** International Journal of Electrochemical Science, 13(6), 5971-5982.

[19] Lee, R. L. J., Chen, X., & Peng, Y. (2022). **Flotation performance of chalcopyrite in the presence of an elevated pyrite proportion**. Minerals Engineering, 177, 107387.

[20] Hu, Y., Sun, W., Wang, D., Hu, Y., Sun, W., & Wang, D. (2009). **Natural Floatability and Collectorless Flotation of Sulphide Minerals**. Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals, 20-52.

[21] Craig, J. R., Vokes, F. M., & Solberg, T. N. (1998). **Pyrite: physical and chemical textures**. Mineralium Deposita, 34, 82-101.

[22] Duverger, A., Berg, J. S., Busigny, V., Guyot, F., Bernard, S., & Miot, J. (2020). **Mechanisms of pyrite formation promoted by sulfate-reducing bacteria in pure culture.** Frontiers in Earth Science, 8, 588310.

[23] Vaughan, D. J. (2006). **Sulfide mineralogy and geochemistry: introduction and overview.** Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 61(1), 1-5.

[24] Mondal, S., Acharjee, A., Mandal, U., & Saha, B. (2021). **Froth flotation process and its application**. Vietnam Journal of Chemistry, 59(4), 417-425.

[25] Drzymala, J. (1994). **Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials.** Advances in colloid and interface science, 50, 143-185.

[26] Rabieh, A., Albijanic, B., & Eksteen, J. J. (2016). **A review of the effects of grinding media and chemical conditions on the flotation of pyrite in refractory gold operations.** Minerals Engineering, 94, 21-28.

[27] Yianatos, J. B. (2007). **Fluid flow and kinetic modelling in flotation related processes: columns and mechanically agitated cells—a review**. Chemical Engineering Research and Design, 85(12), 1591-1603.

[28] 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.

[29] Feng, J., Tian, H., Huang, Y., Ding, Z., & Yin, Z. (2019). **Pyrite oxidation mechanism in aqueous medium**. Journal of the Chinese Chemical Society, 66(4), 345-354.

[30] Dos Santos, E. C., de Mendonça Silva, J. C., & Duarte, H. A. (2016). **Pyrite oxidation mechanism by oxygen in aqueous medium.** The Journal of Physical Chemistry C, 120(5), 2760-2768.

[31] Schaufuß, A. G., Nesbitt, H. W., Kartio, I., Laajalehto, K., Bancroft, G. M., & Szargan, R. (1998). **Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite.** Surface Science, 411(3), 321-328.

[32] Eggleston, C. M., Ehrhardt, J. J., & Stumm, W. (1996). **Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study**. American Mineralogist, 81(9-10), 1036-1056.

[33] Schwertmann, U. T. R. M., & Taylor, R. M. (1989). **Iron oxides.** Minerals in soil environments, 1, 379-438.

[34] Bigham, J. M., Carlson, L., & Murad, E. J. A. A. (1994). **Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate** from Pyhäsalmi, Finland, and other localities. Mineralogical Magazine, 58(393), 641-648.

[35] 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.

[36] 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.

[37] Nakamoto, K. (2009). **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons.

[38] 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.

[39] 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.

[40] Hug, S. J. (1997). **In SituFourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions**. Journal of colloid and interface science, 188(2), 415-422.

[41] Roine, A., Outokumpu HSC Chemistry for Windows, **Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database**, Version 5.1, Pori: Outokumpu Res. Inf. Serv., 2002.